

CAPA CERRADA; Ecuaciones de ROOHTAAN

ECUACIONES Restrictas de Hartree-Fock (RHF)

A partir del conjunto de orbitales espaciales se obtiene, como ya vimos, el conjunto de spin orbitales restringidos

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

Y el estado fundamental de HF de capa cerrada:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1 \cdots \psi_a\bar{\psi}_a \cdots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle$$

Los orbitales espaciales ocupados son entonces **orbitales moleculares (MO) doblemente ocupados:**

$$\{\psi_a | a = 1, 2, \dots, N/2\}$$

El objetivo ahora es escribir las ecuaciones de Haartree-Fock en la base espacial, integrando las ecuaciones de HF en el spin

$$f(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1) \quad \text{entonces}$$

$$f(\mathbf{x}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)$$

(se obtiene la misma ecuación para spin beta,)

$$\left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1)$$

Usando la expresión del operador de FOCK:

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_c^N \int d\mathbf{x}_2 \chi_c^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}_{12}) \chi_c(\mathbf{x}_2)$$

Se obtiene

$$\left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) h(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) + \left[\sum_c \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}_{12}) \chi_c(\mathbf{x}_2) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1)$$

Por lo cual podemos definir el operador de Fock, $f(\mathbf{r}_1)$ **de capa cerrada**

$$f(\mathbf{r}_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1)$$

Por lo tanto

$$f(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) + \sum_c \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_c(\mathbf{x}_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) - \sum_c \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_c(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1)$$

Ahora bien, en la capa cerrada tenemos cada orbital espacial ocupado con un electrón α y un electrón β , (tenemos el mismo número de spin-orbitales α y β)

$$\sum_c^N \rightarrow \sum_c^{N/2} + \sum_{\bar{c}}^{N/2}$$

y por lo tanto

$$f(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) + \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) + \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) - \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) - \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\mathbf{r}_1) \beta(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1)$$

Integramos en el spin, y dado que las 2 contribuciones de COULOMB son idénticas:

$$\begin{aligned}
 f(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) &= h(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) + \left[2 \sum_c^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^*(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}\psi_c(\mathbf{r}_2) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) \\
 &\quad - \left[\sum_c^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^*(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}\psi_j(\mathbf{r}_2) \right] \psi_c(\mathbf{r}_1) \\
 &= \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1)
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, el operador de Fock de capa cerrada es

$$f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_2)(2 - \mathcal{P}_{12})r_{12}^{-1}\psi_a(\mathbf{r}_2)$$

O bien

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1)$$

(recordemos operadores de Coulomb e Intercambio.

$$\begin{aligned}
 J_a(1) &= \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2)r_{12}^{-1}\psi_a(2) \\
 K_a(1)\psi_i(1) &= \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2)r_{12}^{-1}\psi_i(2) \right] \psi_a(1)
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, las ecuaciones espaciales de Hartree-Fock

$$f(1)\psi_j(1) = \varepsilon_j \psi_j(1)$$

Y la energía (en orbitales espaciales OM ocupados) correspondiente al estado fundamental de Hartree-Fock:

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_a (a|h|a) + \sum_a \sum_b 2(aa|bb) - (ab|ba) \\
 &= 2 \sum_a h_{aa} + \sum_a \sum_b 2J_{ab} - K_{ab}
 \end{aligned}$$

ECUACIONES DE ROOTHAAN

Dado que hemos eliminado el spin en la sección anterior, ahora podemos encontrar los orbitales moleculares ocupados, introduciendo una base (la base de funciones es dato del problema)

Dada la ecuación integro-diferencial

$$f(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1)$$

Introducimos un conjunto de K funciones espaciales que definen el espacio de las coordenadas espaciales

$$\Phi_\mu = \{\phi_\mu(\mathbf{r}), \mu = 1, 2, \dots, K\}$$

El conjunto de orbitales espaciales es ortonormal y completo, y por lo tanto cualquier función de las coordenadas espaciales puede desarrollarse en ese conjunto. Por ejemplo, los OMs

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K$$

Como dijimos muchas veces, siempre estamos restringidos a que el número K es finito, es la llamada aproximación algebraica, y por lo tanto es importante que el mismo sea lo más grande posible ya que nuestras soluciones son válidas en el espacio expandido por el conjunto $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}_K$

Es fundamental utilizar una base de funciones espaciales lo más extensa posible para hacer una búsqueda precisa y confiable de los Orbitales Moleculares (OMs) ocupados.

Busquemos los coeficientes del desarrollo de los OMs en la base espacial, $\{\phi_\mu\}$

$$f(\mathbf{1}) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(\mathbf{1}) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(\mathbf{1})$$

Multiplicamos por ϕ_{μ}^* e integramos miembro a miembro

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{1}) f(\mathbf{1}) \phi_{\nu}(\mathbf{1}) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{1}) \phi_{\nu}(\mathbf{1})$$

Definimos:

1. Matriz de OVERLAP (Solapamiento) $S_{\mu\nu}$

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1)\phi_{\nu}(1)$$

Es **cuadrada** (KxK); **hermítica; simétrica**. Con $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$.

Ya que los orbitales espaciales **no se definen ortogonales**. Los elementos de la diagonal son la unidad porque esos orbitales están normalizados. Sus autovalores son positivos y por lo tanto es una **matriz definida positiva**.

2. Matriz de FOCK

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1)f(1)\phi_{\nu}(1)$$

Matriz de **KxK**, Por lo general real y simétrica.

$f(1)$ es un operador que se puede desarrollar en cualquier base espacial, ahora lo haremos en la base $\{\phi_{\mu}\}$. *Escribamos las ecuaciones de HF en esta base*

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu}C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu}C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K$$

Son las llamadas **ecuaciones de Roothaan**

En esta ecuación matricial aparece

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix}$$

Matriz de los coeficientes del desarrollo de los OMs en la base espacial.

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \varepsilon_K \end{pmatrix}$$

matriz de energías orbitales. Es una

matriz diagonal de $K \times K$.

Ahora el problema de determinar los OMs se reduce a encontrar la matriz **C** y las **energías orbitales con la solución de $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$.**

Definamos la densidad de carga

Densidad de carga

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2$$

tal que $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ es la probabilidad de encontrar cualquier electrón en el elemento de volumen $d\mathbf{r}$, alrededor de \mathbf{r} .

La integral de esta cantidad es la **carga electrónica total**, el número de electrones **N**

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N$$

Ahora es el momento de introducir la base de funciones espaciales en el desarrollo de la densidad.

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}) \\
&= 2 \sum_a^{N/2} \sum_v C_{va}^* \phi_v^*(\mathbf{r}) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(\mathbf{r}) \\
&= \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{va}^* \right] \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \\
&= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

Donde queda definida la matriz **densidad de 1er orden**, o de **bond order**

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{va}^*$$

esta matriz es muy útil, como veremos en la práctica para evaluar densidades de carga, por ejemplo, asociadas a determinados átomos o grupo de átomos, concepto clásico de unión interatómica, etc.

Matriz de Fock en la base espacial

Utilizamos el desarrollo en la base espacial en el operador de Fock

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1)$$

$$\begin{aligned}
F_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \\
&= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_\nu(1)
\end{aligned}$$

$$= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu)$$

ver que $|a\rangle$ es un OM y por lo

tanto hay que desarrollarlo en la base $\{\phi_\mu\}$

definimos

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) h(1) \phi_{\nu}(1) \quad \text{con}$$

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|}$$

Y esto permite definir los elementos de matriz de la energía cinética y del potencial

$$V_{\mu\nu}^{\text{nucl}} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \right] \phi_{\nu}(1)$$

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{nucl}}$$

Ver que estas cantidades, $H_{\mu\nu}$ y $T_{\mu\nu}$, se pueden evaluar si bien definimos la base $\{\phi_{\mu}\}$

Ahora utilizamos estas definiciones en los elementos de matriz del operador de FOCK

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\ &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] \\ &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + G_{\mu\nu} \end{aligned}$$

$$\text{y } (\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) r_{12}^{-1} \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2)$$

(en *notación química*), y $G_{\mu\nu}$ es la contribución bielectrónica de Coulomb e Intercambio en la base espacial

- **VEAN QUE EL NUMERO DE INTEGRALES BIELECTRÓNICAS EN BASE ESPACIAL ES DEL ORDEN $\frac{K^4}{8}$!!!!! lo bueno es que se calculan una sola vez, pero su acumulación ocupa espacio ¡!!**
- **También vean que $F = F(P)$, o bien $F = F(C)$ depende de las soluciones que buscamos. Por lo tanto, el procedimiento iterativo es mandatorio**

Por lo tanto, las ecuaciones a resolver son las ecuaciones de Roothaan

$$\mathbf{F(C)C} = \mathbf{SC\varepsilon}$$

Para que estas ecuaciones tengan la forma de un problema de autovalores y autovectores hay que ortogonalizar la matriz \mathbf{S}

Esto significa hallar una transformación \mathbf{X} (con matriz no singular, para que exista \mathbf{X}^{-1}) en la base de orbitales espaciales tal que

$$\mathbf{X^\dagger S X} = \mathbf{1} \quad \text{como } \mathbf{S} \text{ es hermítica también se puede diagonalizar}$$

$$\mathbf{U^\dagger S U} = \mathbf{s}$$

-Procedimiento autoconsistente (SCF)

1- Especificar la molécula : $\{\mathbf{R}_A\}$; \mathbf{Z}_A ; el número de electrones \mathbf{N} la base $\{\phi_\mu\}$,

2- Calcular los elementos de matriz que dependen de los DATOS de **1-**

$$\mathbf{S}_{\mu\nu} ; \mathbf{H}_{\mu\nu}^{core} ; (\mu\nu | \lambda\sigma)$$

3- Diagonalizar la matriz \mathbf{S} , y obtener la matriz de la transformación \mathbf{X} (utilizando algún método de ortogonalización)

4- Proponer una matriz \mathbf{P} inicial.

5- Calcular la matriz $\mathbf{G} = \mathbf{G(P)}$, utilizando \mathbf{P} y $\{(\mu\nu | \lambda\sigma)\}$

$$\mathbf{6- F}_{\mu\nu} = \mathbf{H}_{\mu\nu}^{core} + \mathbf{G}_{\mu\nu}$$

7- calcular la matriz transformada $\mathbf{F}' = \mathbf{X^\dagger F X}$.

8- Diagonalizar F' , hallar C' y ϵ .

9- Calcular $C = X C'$

10- Evaluar la nueva matriz P . Verificar si el procedimiento fue convergente (utilizando algún **threshold** prefijado, ya sea en energía o densidad).

11- Si no es convergente volver a 5- y continuar iterando hasta CONVERGENCIA.

12- Una vez alcanzada la convergencia, los valores de C , P y F , *son los finales y se pueden evaluar energía, propiedades, valores de expectación.*

Valores de expectación y análisis poblacional

Una vez convergida la matriz densidad se puede evaluar la energía del estado fundamental de Hartree Fock, $|\psi_0\rangle$ la energía

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2J_{ab} - K_{ab}$$

Las energías orbitales, por ejemplo, de los ocupados

$$\epsilon_a = f_{aa} = h_{aa} + \sum_b^{N/2} 2J_{ab} - K_{ab}$$

Y por lo tanto

$$E_0 = \sum_a^{N/2} (h_{aa} + f_{aa}) = \sum_a^{N/2} (h_{aa} + \epsilon_a)$$

$$E_{\text{tot}} = E_0 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Para cualquier operador suma de operadores de un electrón,

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{i})$$

su valor de expectación es

$$\langle \mathcal{O}_1 \rangle = \langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_a^{N/2} (\psi_a | h | \psi_a) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (v | h | \mu)$$

escrito en función de la matriz densidad

Ejemplo: *momento dipolar*

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad \vec{\mu} = \left\langle \Psi_0 \left| - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \right| \Psi_0 \right\rangle + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A$$

$$\vec{\mu} = - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (v | \mathbf{r} | \mu) + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A$$

cantidad vectorial,

La carga electrónica es el número de electrones N

$$N = 2 \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r} |\psi_a(\mathbf{r})|^2$$

que se escribe en función de la matriz densidad

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \text{tr } \mathbf{PS}$$

$(\mathbf{PS})_{\mu\mu}$ es la cantidad de carga electrónica asociada al orbital μ . (análisis de Mülliken). Se puede definir la carga asociada al átomo A:

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu}$$

Este análisis poblacional no es único ya que $\text{tr } AB = \text{tr } BA$, y entonces

$$N = \sum_{\mu} (\mathbf{S}^{\alpha} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1-\alpha})_{\mu\mu}$$

$\alpha = 1/2$, corresponde al análisis de *Löwdin*

$$N = \sum_{\mu} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2})_{\mu\mu} = \sum_{\mu} \mathbf{P}'_{\mu\mu}$$

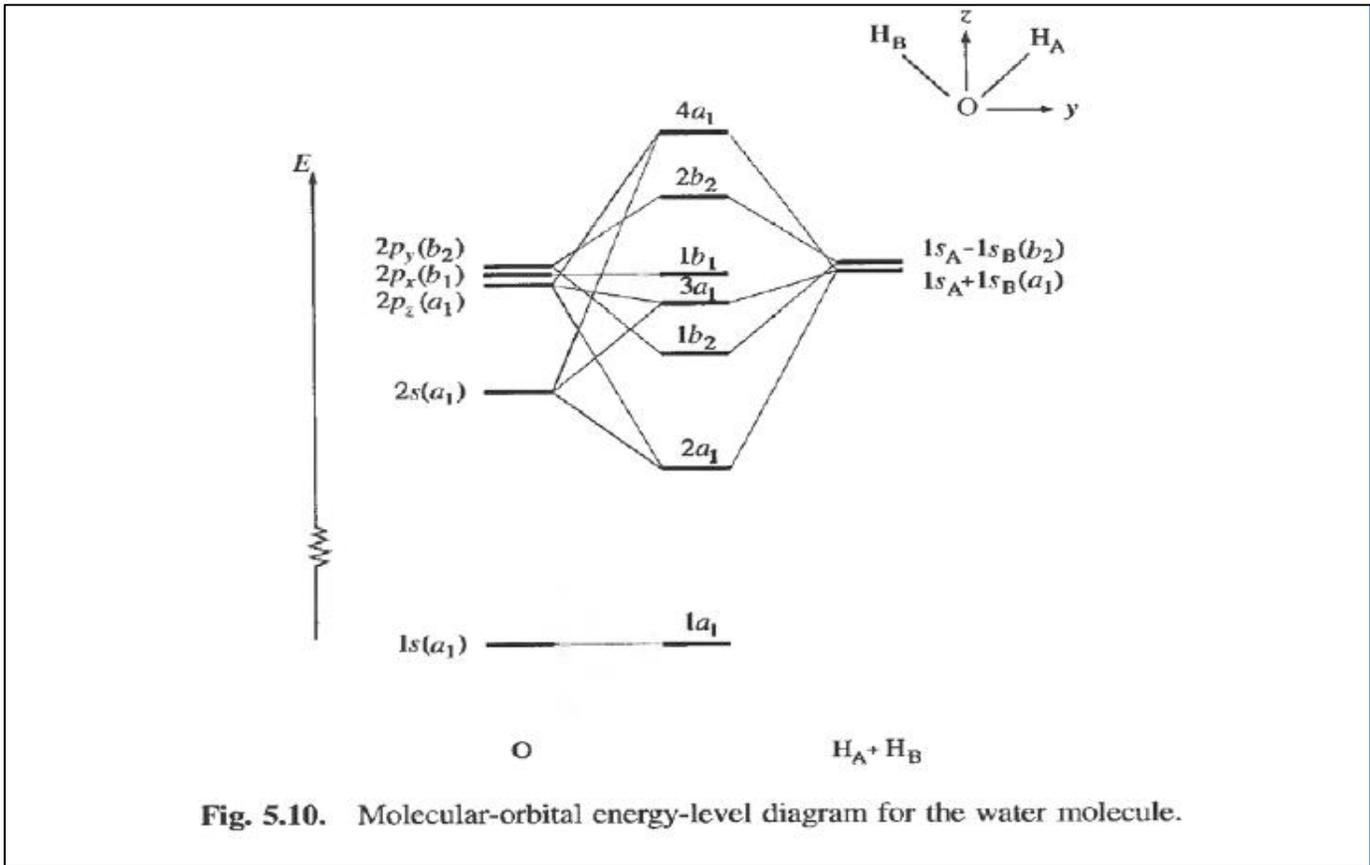
$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} P'_{\mu\nu} \phi'_{\mu}(\mathbf{r}) \phi'_{\nu}(\mathbf{r}) \\ \phi'_{\mu}(\mathbf{r}) &= \sum_{\nu} (\mathbf{S}^{-1/2})_{\nu\mu} \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2})_{\mu\mu}$$

Ejemplos: H₂O

cc-pVDZ

base atómica



	$R = R_{\text{ref}}$	$R = 2R_{\text{ref}}$	$R = 2.5R_{\text{ref}}$	$R = 8R_{\text{ref}}$
E_{RHF}	-76.024039	-75.587711	-75.441244 ^a	-75.393278 ^a

HOH bond angle is fixed at 110.565° and $R_{\text{ref}} = 1.84345a_0$

R_{ref} = distancia H-O de equilibrio (mínima energía)

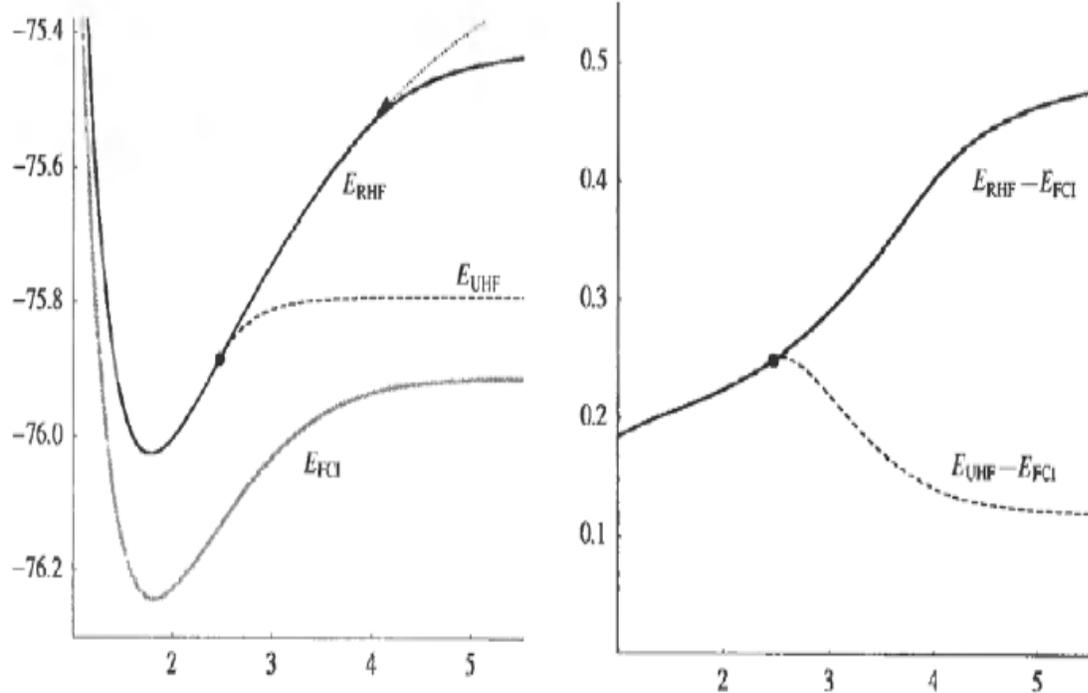


Fig. 5.13. The Hartree-Fock dissociation of the C_{2v} water molecule in the cc-pVDZ basis for a fixed HOH bond angle of 110.565° (atomic units). On the left, we have plotted energies on an absolute scale; on the right, we have plotted energies relative to that of the FCI wave function. The FCI curve is plotted in grey, the RHF curves are represented by full black lines and the UHF curves by dashed black lines. In the figure on the left, we have also indicated (with a dotted line) the presence of a second RHF solution of 1A_1 symmetry.

cc-pVQZ

H2

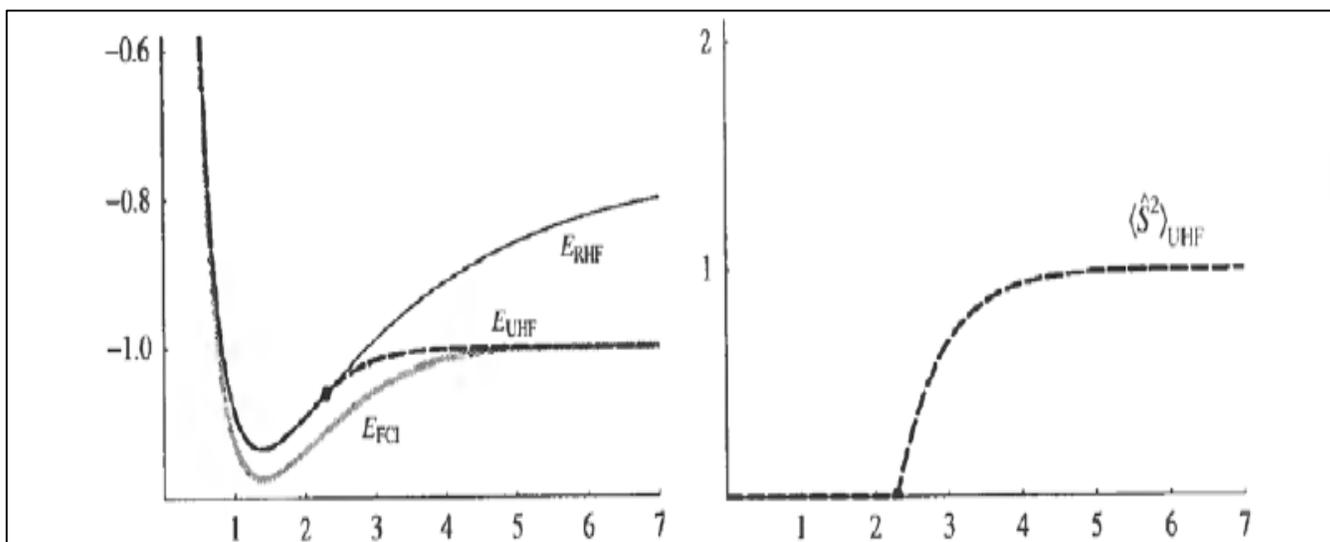


Fig. 5.12. The Hartree-Fock dissociation of the hydrogen molecule (atomic units). On the left, we have plotted the cc-pVQZ dissociation curves for the RHF wave function (solid line), for the UHF wave function (dashed line) and for the FCI wave function (thick grey line). On the right, we have plotted the expectation value of the total spin squared for the UHF wave function.

cc-pVQZ

H2

	$R = 1.4a_0$	$R = 4.0a_0$	$R = 15.0a_0$	$R = 100.0a_0$
E_{RHF}	-1.133459	-0.911164	-0.747191	-0.718827