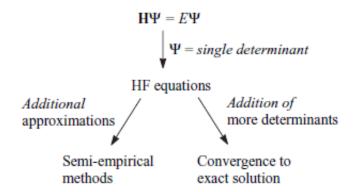
Aproximación de Hartree-Fock

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo



El modelo de Hartree-Fock (HF) es el punto de partida para acercarnos a la solución exacta de la ecuación de Shcrödinger.

HF promedia la interacción electrón-electrón. Los métodos correlacionados precisan de una función de onda multideterminantal, pero HF define la mejor función de onda que puede representarse por medio de un solo determinante.

1-Ecuaciones de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock (HF) constituye un punto de partida para obtener un conjunto de ecuaciones que permiten obtener *los mejores spin-orbitales* para encontrar el estado de referencia con forma matemática de determinante de Slater, $|\Psi_0\rangle$, que provee el mínimo variacional de la energía del sistema, E_0

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$$

Buscamos los mejores spin-orbitales ocupados $\{\chi_a\}$ que minimizan la energía

$$\begin{split} E_0 &= \langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | | ab \rangle \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[aa | bb \right] - \left[ab | ba \right] \\ &= \sum_a \langle a | b | ab \rangle - \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ab \rangle \\ &= \sum_a \langle a | b | ab \rangle - \langle ab | ab$$

La suma es sobre todos los spin-orbitales ocupados. E_0 es la energía mínima variacional, para el hamiltoniano electrónico, H.

La variacionalidad entonces consiste en la elección de los spin-orbitales ocupados, con la condición que se mantengan ortonormales.

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$$
 $\forall a, b = 1, 2, 3 \dots 2K$

Formalmente debemos hacer una variación $\chi_a \to \chi_a + \delta \chi_a$ y exigir $\delta E_a = 0$ para todos los $\delta \chi_a$, exigiendo la condición de ortogonalidad $<\chi_a \mid \chi_b>=\delta_{ab}$,

$$\forall a, b = 1, 2, 3, \dots, 2K.$$

$$\delta E_a = <\delta \chi_a \mid h \mid \chi_a > + cc +$$

$$\frac{1}{2} \Big(\sum_{b \neq a} <\delta \chi_a \chi_b \mid |\chi_a \chi_b > + \sum_{b \neq a} <\chi_b \delta \chi_a \mid |\chi_b \chi_a > + cc \Big)$$

Estas condiciones definen los *mejores spin-orbitales* que aseguran el mínimo de energía para **E**₀. Como veremos aplicando el principio variacional, el resultado es la llamada *ecuación integro-diferencial de Hartree-Fock*

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \, |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \, \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1)$$

$$= \varepsilon_a \chi_a(1)$$

Es conveniente definir algunos operadores para aliviar la notación antes de continuar avanzando:

2-Operadores de Coulomb y de Intercambio

El primer operador a definir es el llamado Operador de Coulomb

A partir de,

$$J_a(1)\chi_a(x_1) = \left[\int r_{12}^{-1}\chi_b(x_2)\chi_b^*(x_2)dx_2\right]\chi_a(x_1)$$

Significado: $\chi_a(x_1)$ está multiplicado por la energía potencial que "siente" un electrón en x_1 debido al campo que genera la distribución $|\chi_b(x_2)|^2$ (en electrones por unidad de volumen)

Análogamente para el Intercambio se define

$$K_a(1)\chi_a(x_1) = \left[\int r_{12}^{-1}\chi_a(x_2)\chi_b^*(x_2)dx_2\right]\chi_b(x_1)$$

sin análogo clásico.

Las sumas sobre todos los ocupados de estos operadores define.

Operador de COULOMB

$$J(1) = \sum_{b \neq a} J_b(1) = v_a^{Coul}(1)$$

Es el potencial coulombiano clásico que "siente" **un electrón** en x_1 debido al campo que genera la distribución de los **(N-1)** electrones restantes.

Operador de INTERCAMBIO

$$K(1) = \sum_{b \neq a} K_b(1)$$

sin análogo clásico

Finalmente, la ecuación integro-diferencial de Hartree-Fock

define las ecuaciones de Hartree-Fock

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} \mathcal{J}_b(1) - \sum_{b \neq a} \mathcal{K}_b(1)\right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1)$$

Los valores de expectación de los operadores J_b y K_b en el spin orbital χ_a corresponden a las integrales bielectrónicas de Coulomb e Intercambio entre los spin-orbitales χ_a y χ_b

$$\langle \chi_{a}(1) | \mathcal{J}_{b}(1) | \chi_{a}(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_{1} d\mathbf{x}_{2} \ \chi_{a}^{*}(1) \chi_{a}(1) r_{12}^{-1} \chi_{b}^{*}(2) \chi_{b}(2) =$$

$$\langle \chi_{a} \chi_{b} | \chi_{a} \chi_{b} \rangle$$

$$\langle \chi_{a}(1) | \mathcal{K}_{b}(1) | \chi_{a}(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_{1} d\mathbf{x}_{2} \ \chi_{a}^{*}(1) \chi_{b}(1) r_{12}^{-1} \chi_{b}^{*}(2) \chi_{a}(2) =$$

$$\langle \chi_{a} \chi_{b} | \chi_{b} \chi_{a} \rangle$$

3-Operador de Fock

Las ecuaciones mostradas correspondientes a la minimización variacional de la energía, ecuaciones integro-diferenciales de Hartree-Fock

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} \mathcal{J}_b(1) - \sum_{b \neq a} \mathcal{K}_b(1)\right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1)$$

constituyen un problema de autovalores y autovectores. La cantidad entre corchetes es el llamado operador de Fock. Ver que se trata de un **operador de un electrón**, prestar atención a $b\neq a$, y observar que depende de las soluciones $\{\chi_a\}_a$.

Dado que

$$[\mathscr{J}_{a}(1) - \mathscr{K}_{a}(1)]\chi_{a}(1) = 0$$
 (fácil de demostrar)

La sumatoria se puede hacer sobre todo el espacio de orbitales ocupados, sin eliminar χ_a . Definimos entonces el **operador de Fock, f(i)**

$$f(1) = h(1) + \sum_{b} \mathcal{J}_{b}(1) - \mathcal{K}_{b}(1)$$

Y las **ECUACIONES DE HARTRE-FOCK**

$$f|\chi_a\rangle=\varepsilon_a|\chi_a\rangle$$

(forma habitual de encontrarlas en los textos.)

IMPORTANTE: f es un operador de UN ELECTRÓN

EL operador de Fock, f, es suma del hamiltoniano de un electrón

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

Y el potencial efectivo de Hartree-Fock, v_b^{HF}

$$v^{\mathrm{HF}}(1) = \sum_{b} \mathscr{J}_{b}(1) - \mathscr{K}_{b}(1)$$

todos operadores de un electrón.

4- Derivación de las ecuaciones de Hartree. Fock

El método variacional nos pide que, para una dada función de prueba, $\boldsymbol{\phi}$, y un dado Hamiltoniano \boldsymbol{H} , la energía es un funcional de $\boldsymbol{\phi}$, dado que depende de la forma $\boldsymbol{\phi}$

$$E[\tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi} | \mathscr{H} | \tilde{\Phi} \rangle$$

Se propone una pequeña variación en la función de prueba,

$$\tilde{\Phi} \rightarrow \tilde{\Phi} + \delta \tilde{\Phi}$$

que produce una variación en la energía

$$E[\tilde{\Phi} + \delta \tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi} + \delta \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} + \delta \tilde{\Phi} \rangle$$

$$= E[\tilde{\Phi}] + \{ \langle \delta \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \tilde{\Phi} \rangle + \langle \tilde{\Phi} | \mathcal{H} | \delta \tilde{\Phi} \rangle \} + \cdots$$

$$= E[\tilde{\Phi}] + \delta E + \cdots$$

En el método variacional, para hallar la energía mínima, se pide que la variación de primer orden en la energía $E[\tilde{\Phi}]$, sea nula: $\delta E = 0$, y se resuelve aplicando el método de multiplicadores de Lagrange.

REVISITAR: Método Variacional, ej. sección 3.2.1, del libro Modern Quantum Chemistry, Attila Szabo – Neil S. Ostlund

5-Minimización de la energía de un determinante de Slater

Recordemos la energía correspondiente al valor medio del Hamiltoniano electrónico para el determinante de Slater

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle,$$

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$$

Es un funcional del conjunto de spin-orbitales ocupados $\{\chi_a\}$. Por lo tanto hay que minimizar E_0 ($\{\chi_a\}$, con la condición de ortogonalidad

$$\int d\mathbf{x}_1 \ \chi_a^*(1)\chi_b(1) = \begin{bmatrix} a \, | \, b \end{bmatrix} = \delta_{ab}$$
 que se puede escribir
$$\begin{bmatrix} a \, | \, b \end{bmatrix} - \delta_{ab} = 0$$
 (notación: $\langle \, a \, | \, b \, \rangle \equiv [a \, | \, b]$)

Consideremos entonces el Lagrangiano como funcional de la base de spin-orbitales $\{\chi_a\}$

$$L[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \varepsilon_{ba} (\langle a | b \rangle - \delta_{ab})$$

Dado que el Lagrangiano es real y $< a \mid b> = < b \mid a>^*$, los multiplicadores de Lagrande verifican $\varepsilon_{ba}=\varepsilon_{ab}^*$, y forman una matríz **Hermítica.**

Por lo tanto, utilizando el método de multiplicadores de Lagrange, la minimización de la energía con la condición de ortonormalidad de la base de spin-orbitales, significa que, dada una variación,

$$\chi_{a} \to \chi_{a} + \delta \chi_{a}$$

$$\delta \mathcal{L} = 0$$

$$\delta \mathcal{L} = \delta E_{0} - \sum_{a=1}^{N} \sum_{b=1}^{N} \varepsilon_{ba} \delta[a|b] = 0$$

$$\delta \mathcal{L} = \sum_{a=1}^{N} [\delta \chi_{a}|h|\chi_{a}] + \sum_{a=1}^{N} \sum_{b=1}^{N} [\delta \chi_{a}\chi_{a}|\chi_{b}\chi_{b}] - [\delta \chi_{a}\chi_{b}|\chi_{b}\chi_{a}]$$

$$- \sum_{a=1}^{N} \sum_{b=1}^{N} \varepsilon_{ba} [\delta \chi_{a}|\chi_{b}] + \frac{c.c.=0}{c.c.=0}$$

Utilizando las definiciones previas de operadores de Coulomb e Intercambio podemos escribir

$$\delta \mathscr{L} = \sum_{a=1}^{N} \int d\mathbf{x}_{1} \, \delta \chi_{a}^{*}(1) \left[h(1) \chi_{a}(1) + \sum_{b=1}^{N} (\mathscr{J}_{b}(1) - \mathscr{K}_{b}(1)) \chi_{a}(1) - \sum_{b=1}^{N} \varepsilon_{ba} \chi_{b}(1) \right] + c.c. = 0$$

(recordar, o verificar en su defecto

$$<\delta\chi_a\mid\chi_a>+<\chi_a\mid\delta\chi_a>=0,$$
 $<\delta\chi_a\mid\chi_b>=0=<\chi_a\mid\delta\chi_b>$)

Dado que la expresión previa del δL debe verificarse para cualquier $\delta \chi_a$, entonces vale

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^{N} \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)\right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^{N} \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \qquad a = 1, 2, \dots, N$$

$$\equiv f(1) \mid \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^{N} \varepsilon_{ba} \mid \chi_b \rangle \forall a \ 1, 2, \dots, N$$

Las ecuaciones

$$f|\chi_a\rangle=\sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}|\chi_b\rangle$$
 son justamente las ecuaciones que definen los

mejores spin-orbitales para encontrar el mínimo de la energía cuando la función de onda es un determinante de Slater.

Como se puede ver no tienen la forma típica de ecuaciones de autovalores y autovectores, los multiplicadores, ε_{ba} , forman una matriz *no diagonal*, que se puede diagonalizar por medio de una transformación unitaria U.

Se trata de una matriz del tipo

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \cdots & \lambda_{1N} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \cdots & \lambda_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda_{N1} & \lambda_{N2} & \cdots & \lambda_{NN} \end{pmatrix}$$

donde los "lambda" son los

multiplicadores de Lagrange ε_{ba}

Ecuaciones canónicas de Hartree-Fock

Supongamos una transformación unitaria del tipo

$$\{\chi_a\}$$

$$\{\chi_a'\}$$

$$\chi_a' = \sum_b \chi_b U_{ba}$$
 donde U es una transformación unitaria:
$$U^\dagger = U^{-1}$$

La función de onda propuesta es un determinante de Slater,

$$|\Psi_0\rangle = (N!)^{-1} \operatorname{det}(\mathbf{A}) \qquad \text{con}$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_a(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_a(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_a(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix}$$

Entonces, frente a la transformación $oldsymbol{U}$,

$$A' = AU$$
 $det(A') = det(U) det(A)$

$$|\Psi_0'\rangle=\det(\mathbf{U})|\Psi_0\rangle$$
Dado que $\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U}=\mathbf{1}$
 $\det(\mathbf{U})=e^{i\phi}$

Esto significa que | $\pmb{\psi}_0 > y$ | $\pmb{\psi}_0' >$ difieren en un factor de fase, ±1 por lo tanto ,

 $|\psi_0|^2=|\psi_0|'^2$ La energía y cualquier otro observable dan los mismos resultados en las bases: $\{\chi_a\}$ y $\{\chi'_a\}$.

Diferentes conjuntos de spin-orbitales relacionados por transformaciones unitarias producen los mismos resultados de observables. Esto se puede aprovechar, por ejemplo, para localizar orbitales o proyectar sobre determinados subespacios.

En particular queremos utilizar una transformación que diagonalice estas ecuaciones para operar más fácilmente.

Podemos entonces transformar, mediante una transformación unitaria *U en la base de spin-orbitales,* las ecuaciones

$$f(1) \mid \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \mid \chi_b \rangle \forall a 1,2,...N$$

en el llamado conjunto de ecuaciones canónicas de Hartree Fock, ecuaciones de autovalores y autovectores, que son las energías orbitales y los spin-orbitales, respectivamente

$$\chi_a' = \sum_{m b} \chi_{m b} U_{m ba}$$
 transformación $m U$

$$f'(1) = h(1) + \sum_{a=1}^{N} (J'_{a}(1) - K'_{a}(1))$$

Veamos cómo se transforma cada operador en la base primada:

$$\sum_{a} \mathcal{J}'_{a}(1) = \sum_{a} \int d\mathbf{x}_{2} \; \chi'^{*}_{a}(2) r_{12}^{-1} \chi'_{a}(2)$$

$$= \sum_{bc} \left[\sum_{a} U^{*}_{ba} U_{ca} \right] \int d\mathbf{x}_{2} \; \chi^{*}_{b}(2) r_{12}^{-1} \chi_{c}(2)$$

$$\sum_{a} U_{ba}^* U_{ca} = (\mathbf{U}\mathbf{U}^{\dagger})_{cb} = \delta_{cb} \longrightarrow$$

$$\sum_{a} \mathcal{J}'_{a}(1) = \sum_{b} \int d\mathbf{x}_{2} \ \chi_{b}^{*}(2) r_{12}^{-1} \chi_{b}(2) = \sum_{b} \mathcal{J}_{b}(1)$$

Lo mismo se aplica a la contribución de intercambio, y en definitiva

$$f'(1) = f(1)$$

Los elementos de matriz del operador de Fock en la base original son

$$\langle \chi_c | f | \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \chi_c | \chi_b \rangle = \varepsilon_{ca}$$
 y por lo tanto

$$\varepsilon' = \mathbf{U}^{\dagger} \varepsilon \mathbf{U}$$

como la matriz **&** es hermítica, existe una transformación **U** que la diagonaliza, y es única. Los spin-orbitales transformados son los spin-orbitales canónicos de Hartree-Fock.

$$f|\chi_a'\rangle=\epsilon_a'|\chi_a'\rangle$$
 de aquí en más trabajaremos en la base canónica y llamaremos a este conjunto de ecuaciones

Ecuaciones canónicas de Hartree-Fock

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle$$

Si bien *el operador de Fock está definido sobre orbitales ocupados*, es necesario tener en cuenta que dada una base de 2K spin-orbitales, y que se trata de es un operador Hermítico, las ecuaciones se extienden a toda la base de spin-orbitales canónicos:

$$f|\chi_j\rangle = \varepsilon_j|\chi_j\rangle$$
 $j=1,2,.....2K$

$$\varepsilon_i = \langle x_i \mid f \mid x_i \rangle$$
 son las energías orbitales

Los **N** autovalores más bajos identifican a los **N** spin-orbitales **ocupados** y los **(2K-N)** restantes, son los spin-orbitales **virtuales o vacantes**.

-Interpretación de energías orbitales: Koopman

La energía orbital $oldsymbol{arepsilon}_i$ corresponde al elemento de matriz del operador de Fock en el spin orbital $oldsymbol{x}_i$

$$\varepsilon_{i} = \langle \chi_{i} | f | \chi_{i} \rangle = \langle \chi_{i} | h + \sum_{b} (\mathcal{J}_{b} - \mathcal{K}_{b}) | \chi_{i} \rangle$$

$$= \langle \chi_{i} | h | \chi_{i} \rangle + \sum_{b} \langle \chi_{i} | \mathcal{J}_{b} | \chi_{i} \rangle - \langle \chi_{i} | \mathcal{K}_{b} | \chi_{i} \rangle$$

$$= \langle i | h | i \rangle + \sum_{b} \langle i b | i b \rangle - \langle i b | b i \rangle$$

$$= \langle i | h | i \rangle + \sum_{b} \langle i b | | i b \rangle$$

Las energías orbitales correspondientes a un ocupado \mathcal{X}_a y a un vacante \mathcal{X}_r son respectivamente, $oldsymbol{arepsilon}_a$ y $oldsymbol{arepsilon}_r$

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab||ab\rangle$$

$$\varepsilon_r = \langle r|h|r\rangle + \sum_{b=1}^N \langle rb||rb\rangle$$

observar que el índice en la sumatoria corre sobre spin-orbitales ocupados.

a-Veamos qué significa la energía orbital de un ocupado:

dado que

$$\langle aa||aa \rangle = 0$$
 entonces

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_{b\neq a} \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle$$

Aquí la suma sobre ocupados es sobre los (N-1) spin-orbitales ocupados \neq | a >

Qué significa? El primer término corresponde a la energía cinética e interacción con los núcleos fijos que sentiría un electrón que ocupe el spin-orbital $\mid a>$, el 2do término corresponde a la repulsión electrónica que siente ese electrón con los

(N-1) electrones restantes en la aproximación de Hartree-Fock. Ver que las integrales de intercambio sólo cuentan para electrones con spin paralelos al descripto por el spin-orbital $|a\rangle$

b-Veamos qué significa la energía orbital de un vacante:

$$\varepsilon_r = \langle r|h|r\rangle + \sum_b \langle rb|rb\rangle - \langle rb|br\rangle$$

Pensamos: qué sentiría un electrón que agregamos en el spin-orbital vacante

 $\mid r>$. ?. Ahora tenemos (N+1) electrones. Entonces el primer término corresponde a la energía cinética e interacción con los núcleos fijos que sentiría un electrón que ocupe el spin-orbital $\mid r>$. El 2do término corresponde a la repulsión electrónica que siente ese electrón con los N electrones restantes en la aproximación de Hartree-Fock. Nuevamente las integrales de intercambio sólo cuentan para electrones con spin paralelos al descripto por el spin-orbital $\mid r>$

b-Comparemos la suma de energías orbitales de los ocupados con E₀:

$$\sum_{a}^{N} \varepsilon_{a} = \sum_{a}^{N} \langle a | h | a \rangle + \sum_{a}^{N} \sum_{b}^{N} \langle ab | | ab \rangle$$

$$E_{0} = \sum_{a}^{N} \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a}^{N} \sum_{b}^{N} \langle ab||ab\rangle$$

La diferencia está en las contribuciones de Coulomb e Intercambio

Es
$$E_0 - \sum_a^N \varepsilon_a = ???$$

Que representa la correlación debido a la presencia del INTERCAMBIO que considera la aproximación de Hartree-Fock.

La cuenta concreta es sencilla y ejercicio de la guía.

c-Teorema de Koopman

Ya hemos visto que:

las ecuaciones de energías orbitales de spin-orbitales ocupados, $arepsilon_a$ y vacantes $arepsilon_r$ son:

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_{b\neq a} \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle$$

$$\varepsilon_{r} = \langle r|h|r\rangle + \sum_{b} \langle rb|rb\rangle - \langle rb|br\rangle$$

Pensemos en cómo evaluar la energía necesaria para arrancar un electrón de un spin orbital ocupado. Esa energía es el llamado POTENCIAL DE IONIZACION

(*IP*)

$$IP = {}^{N-1}E_c - {}^NE_0$$

La interpretación de $^{N-1}E_c$:

(Se entiende que arrancamos un electrón que ocupa en $\mid oldsymbol{\Psi}_0>$ el spin orbital $\mid c>$).

Si hacemos la cuenta de $I\!P$, suponiendo que esto significa eliminar una fila y una columna del determinante $\mid \Psi_0 >$, en particular destruir el spin-orbital $\mid c>$.

Podemos utilizar la notación:

$$|^{N-1}\Psi_c\rangle = a_c|^N\Psi_0\rangle$$

Y escribimos la energía del estado original, solución de N electrones, y el del determinante de (N-1) electrones donde eliminamos el spin-orbital | c>.

$${}^{N}E_{0} = \langle {}^{N}\Psi_{0} | \mathcal{H} | {}^{N}\Psi_{0} \rangle$$
$${}^{N-1}E_{c} = \langle {}^{N-1}\Psi_{c} | \mathcal{H} | {}^{N-1}\Psi_{c} \rangle$$

Obtenemos fácilmente

$${}^{N}E_{0} = \sum_{a} \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a} \sum_{b} \langle ab||ab\rangle$$

$$^{N-1}E_c = \sum_{a \neq c} \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c} \sum_{b \neq c} \langle ab||ab \rangle$$

Y entonces su diferencia es

$$\begin{split} & \text{IP} = {}^{N-1}E_c - {}^{N}E_0 \\ & = -\langle c|h|c\rangle - \frac{1}{2}\sum_{a[b=c]}\langle ab|\,|ab\rangle - \frac{1}{2}\sum_{b[a=c]}\langle ab|\,|ab\rangle \\ & = -\langle c|h|c\rangle - \frac{1}{2}\sum_{a}\langle ac|\,|ac\rangle - \frac{1}{2}\sum_{b}\langle cb|\,|cb\rangle \\ & = -\langle c|h|c\rangle - \sum_{b}\langle cb|\,|cb\rangle \end{split}$$

Y resulta entonces

$$IP = {}^{N-1}E_c - {}^{N}E_0 = -\varepsilon_c$$

Es decir, la energía de cada spin orbital ocupado corresponde al potencial de ionización involucrado en arrancar un electrón del spin orbital, por ejemplo, |c>.

El IP es +

Del mismo modo podríamos agregar un electrón en un spin orbital vacante $\mid r>$.

$$|^{N+1}\Psi^{r}\rangle = a_{r}^{\dagger}|^{N}\Psi_{0}\rangle$$

La energía involucrada en este proceso es la llamada AFINIDAD ELECTRONICA (AE):

$$EA = {}^{N}E_{0} - {}^{N+1}E^{r}$$

- - - -

Pueden ver fácilmente

$$\mathbf{E}\mathbf{A} = {}^{N}E_{0} - {}^{N+1}E^{r} = -\varepsilon_{r}$$

La **EA** es (-)

La pregunta es: ¿es correcta la interpretación de las energías orbitales. ?

Veamos la siguiente TABLA de resultados tomados de la bibliografía

Table 3.16 The first two ionization potentials (a.u.) of N_2 obtained via Koopmans' theorem

	Ion symmetry			
Basis set	2Σ	2∏		
STO-3G	0.540	0.573		
4-31G	0.629	0.621		
6-31G*	0.630	0.612		
Near-HF-limit ^a	0.635	0.616		
Experiment	0.573	0.624		

^a P. E. Cade, K. D. Sales, and A. C. Wahl, J. Chem. Phys. 44: 1973 (1966).

Table 3.27 SCF calculations on the ground state of N_2 (restricted) and two states of N_2^+ (unrestricted) with a 6-31G* basis set. Vertical ($R_e = 2.074$ a.u.) ionization potentials are shown, and experimental values are in parenthesis

State	Total Energy (a.u.)	Ionization Potential (a.u.)
$N_2(^1\Sigma_q)$	-108.94235	•
$N_2^+(^2\Pi_u)$	-108.37855	0.564 (0.624)
$N_2^+(^2\Sigma_o)$	-108.36597	0.576 (0.573)

Calculated Electron Affininty for Si₂ (Silicon diatomic)

https://cccbdb.nist.gov/

Experimental Electron Affinity is 2.202 ± 0.01 eV

Bases extensas

G2	2.245
G3	2.271
G4	2.251
CBS-Q	2.263

Comparación: Bases Standard_ EA calculado(ev)

3-21G	3-21G*	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-31+G**	6-311G*
<u>0.730</u>	<u>0.459</u>	<u>0.720</u>	<u>0.983</u>	<u>0.983</u>	<u>1.186</u>	<u>1.070</u>

Experimental bond length is 2.246 Å

Bases Standard EA: KOOPMAN

		3-21G	6-31g	6-31G*	6-31+G**	6-311G*
AU	Geo-exp	0.03279	0.02980	0.04363	0.02651	0.02147
AU	Geo-basis	0.02799	0.02541	0.04386	0.02784	0.0214
	(Si-Si (Å))	(2.316)	(2.312)	(2.143)	(2.143)	(2.140)
ev	Geo-basis	0,758	0,684	1,1828	0,755	0,580
	(comparar					
	con la					
	TABLA)					

¿Por qué IP-KOOPMAN se aproxima al dato experimental y EA-KOOPMAN difiere del dato experimental?

Los *OMs ocupados* están muy bien definidos, son un resultado *variacional* y las energías orbitales muestran convergencia cuando la base de funciones se extiende.

Los OMs vacantes son lo "que sobra" luego de definir variacionalmente los ocupados, y no muestran convergencia con el incremento de la base. Es más, crecen en número cuando la base de funciones se incrementa. EL vacante de menor energía tiende a ZERO a medida que se incrementa la base, y es lo que sucede con EA-KOOPMAN. Además, el vacante de menor energía tiene contribución de las funciones más difusas de la base atómica, y puede haber mezcla con el continuo.