

Contribuciones a la energía en la base orbitales espaciales.

Para poder hacer *manualmente* y/o computacionalmente las evaluaciones de las integrales de operadores de una y dos partículas que necesitamos para evaluar la energía, es necesario trabajar en la base de orbitales espaciales. Esto significa, sencillamente, integrar en el spin, ya que los operadores que aparecen en el Hamiltoniano modelo no dependen del spin electrónico.

Tomemos el caso sencillo de la molécula de H_2 , sistema de 2 electrones, en base mínima, para hacer las cuentas en forma explícita. Ya vimos que el estado de mínima energía es

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\rangle$$

Con energía

$$E_0 = \langle\chi_1|h|\chi_1\rangle + \langle\chi_2|h|\chi_2\rangle + \langle\chi_1\chi_2|\chi_1\chi_2\rangle - \langle\chi_1\chi_2|\chi_2\chi_1\rangle$$

Recordemos cómo se escriben los spin-orbitales en la base espacial, $\{\psi_i\}_K$:

$$\chi_1(\mathbf{x}) \equiv \psi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}) \equiv \bar{\psi}_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\beta(\omega) \quad , \text{ por lo tanto, la energía se puede escribir}$$

$$E_0 = [\psi_1|h|\psi_1] + [\bar{\psi}_1|h|\bar{\psi}_1] + [\psi_1\psi_1|\bar{\psi}_1\bar{\psi}_1] - [\psi_1\bar{\psi}_1|\bar{\psi}_1\psi_1]$$

Hay que calcular cada una de las 4 contribuciones que aparecen, por ejemplo

-contribuciones de integrales de operadores de un electrón

$$[\bar{\psi}_1|h|\bar{\psi}_1] = \int d\mathbf{r}_1 d\omega_1 \psi_1^*(\mathbf{r}_1)\beta^*(\omega_1)h(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)$$

y dado que

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0 \quad \langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1$$

Se obtiene

$$[\bar{\psi}_1|h|\bar{\psi}_1] = \int d\mathbf{r}_1 d\omega_1 \psi_1^*(\mathbf{r}_1)\beta^*(\omega_1)h(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) =$$

$$\int d\mathbf{r}_1 \psi_1^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_1) \equiv (\psi_1 | h | \psi_1)$$

$$[\psi_i | h | \psi_j] = [\bar{\psi}_i | h | \bar{\psi}_j] = (\psi_i | h | \psi_j)$$

$$[\psi_i | h | \bar{\psi}_j] = [\bar{\psi}_i | h | \psi_j] = 0$$

son todas las contribuciones de operadores de un electrón en la base espacial.

-Contribuciones bielectrónicas:

1) **ATENCIÓN:** las siguientes integrales bielectrónicas están escritas en **notación QUIMICA**

$$\begin{aligned} [\psi_1 \psi_1 | \bar{\psi}_1 \bar{\psi}_1] &= \int d\mathbf{r}_1 d\omega_1 d\mathbf{r}_2 d\omega_2 \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \alpha^*(\omega_1) \psi_1(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) r_{12}^{-1} \\ &\quad \times \psi_1^*(\mathbf{r}_2) \beta^*(\omega_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_1^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) \\ &\equiv (\psi_1 \psi_1 | \psi_1 \psi_1) \end{aligned}$$

en **notación FISICA**, la misma integral se escribe

$$\langle \Psi_1 \bar{\Psi}_1 | \Psi_1 \bar{\Psi}_1 \rangle$$

2)

$$[\psi_1 \bar{\psi}_1 | \bar{\psi}_1 \psi_1]$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 d\omega_1 d\mathbf{r}_2 d\omega_2 \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \alpha^*(\omega_1) \psi_1(\mathbf{r}_1) \beta(\omega_1) r_{12}^{-1} \times \psi_1^*(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2)$$

$$= 0$$

en **notación FISICA**, la misma integral se escribe

$$\langle \Psi_1 \bar{\Psi}_1 | \bar{\Psi}_1 \Psi_1 \rangle$$

en 1) y 2) se utiliza:

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0.$$

En forma general las únicas contribuciones no nulas a integrales bielectrónicas son

$$[\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l] = [\psi_i \psi_j | \bar{\psi}_k \bar{\psi}_l] = [\bar{\psi}_i \bar{\psi}_j | \psi_k \psi_l] = [\bar{\psi}_i \bar{\psi}_j | \bar{\psi}_k \bar{\psi}_l] = (\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l)$$

(escritas en notación **QUIMICA**.)

Y resultan idénticas por ortogonalidad de las funciones de spin. Además, **las integrales bielectrónicas son definidas positivas.**

Por lo tanto, la energía de *Hartree-Fock* de la molécula de H_2 en base mínima es:

$$\begin{aligned} E_0 &= 2(\psi_1 | h | \psi_1) + (\psi_1 \psi_1 | \psi_1 \psi_1) \\ &= 2(1|h|1) + (11|11) \end{aligned}$$

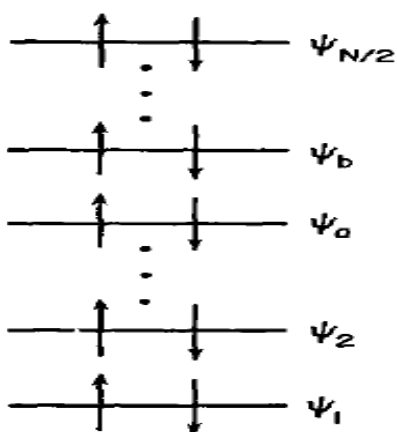
- Ahora es sencillo generalizar el resultado a un conjunto de N electrones. Para el caso de capa cerrada, con orbitales espaciales doblemente ocupados, el **estado de Hartree-Fock restringido de capa cerrada** es:

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &= |\chi_1 \chi_2 \chi_3 \chi_4 \dots \chi_{N-1} \chi_N\rangle \\ &= |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \psi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2}\rangle \end{aligned}$$

Donde los spin-orbitales ocupados son

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

(N/2) con spin α , y (N/2) con spin β



Se cumple

$$\sum_a^N \chi_a = \sum_a^{N/2} \psi_a + \sum_a^{N/2} \bar{\psi}_a$$

lo cual significa

también:

$$\begin{aligned} \sum_a^N \sum_b^N \chi_a \chi_b &= \sum_a^N \chi_a \sum_b^N \chi_b \\ &= \sum_a^{N/2} (\psi_a + \bar{\psi}_a) \sum_b^{N/2} (\psi_b + \bar{\psi}_b) \\ &= \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \psi_a \psi_b + \psi_a \bar{\psi}_b + \bar{\psi}_a \psi_b + \bar{\psi}_a \bar{\psi}_b \end{aligned}$$

Y por lo tanto la energía del **estado de capa cerrada de Hartree-Fock** es (notación QUIMICA):

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} (\psi_a | h | \psi_a) + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2(\psi_a \psi_a | \psi_b \psi_b) - (\psi_a \psi_b | \psi_b \psi_a)$$

En notación rápida se puede escribir la misma expresión como (notación FISICA)

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} \langle a|h|a \rangle + \sum_{ab}^{N/2} 2 \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle$$

al aparecer ($N/2$) en el límite superior de las sumatorias, significa que usamos la base espacial de orbitales doblemente ocupados.

También se puede escribir (notación QUIMICA)

$$E_0 = 2 \sum_a (a|h|a) + \sum_{ab} 2(aa|bb) - (ab|ba)$$

con el mismo resultado. Se trata de expresiones alternativas.

El término de un electrón

$$(a|h|a) \equiv h_{aa} = \int d\mathbf{r}_1 \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \psi_a(\mathbf{r}_1)$$

representa el valor medio de la energía cinética y la interacción electrón-núcleos de un electrón descrito por el orbital espacial $\psi_a(\mathbf{r}_1)$

-Integrales de Coulomb e Intercambio

1. La integral bielectrónica J_{ab} en

-Notación química

$$(aa|bb) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 r_{12}^{-1} |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2$$

-Notación física

$$\begin{aligned} \langle ab | ab \rangle &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_a^*(\mathbf{r}_1) \Psi_b^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \Psi_a(\mathbf{r}_1) \Psi_b(\mathbf{r}_2) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_a^*(\mathbf{r}_1) \Psi_a(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \Psi_b^*(\mathbf{r}_2) \Psi_b(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

representa la interacción coulombiana **clásica** entre la nube electrónica representada $|\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2$ por y $|\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2$.

Es la llamada **INTEGRAL DE COULOMB** J_{aa} .

$$J_{ij} = (ii | jj) = \langle ij | ij \rangle$$

en forma general.

2. La integral bielectrónica K_{ab}

-Notación química

$$(ab | ba) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_2)$$

-Notación física

$$\langle ab | ba \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_a^*(\mathbf{r}_1) \Psi_b^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \Psi_b(\mathbf{r}_1) \Psi_a(\mathbf{r}_2)$$

No tiene interpretación clásica. Se llama **INTEGRAL DE INTERCAMBIO** K_{ab} . ¿Por qué? Es el resultado de la llamada **correlación de intercambio**: los electrones con spines paralelos están correlacionados, **no pueden ocupar el mismo orbital espacial**. En cambio, si tienen spines antiparalelos sí pueden ocuparlo como vimos en el caso del estado de Hartree-Fock para el modelo de base mínima de H_2 .

Finalmente, re-escribamos la energía de Hartree-Fock para el modelo de capa cerrada, orbitales espaciales doblemente ocupados.

$$E_0 = 2 \sum_a h_{aa} + \sum_{ab} 2J_{ab} - K_{ab}$$

-Cada uno de los spin-orbitales ocupados $|a\rangle$ contribuye a la energía con un término $\langle a | h | a \rangle$, independientemente de su spin, lo que es lo mismo cada electrón en un orbital espacial (Ψ_a) contribuye al término h_{aa} , independientemente de su spin.

-Cualquier par de electrones, contribuye a la integral del Coulomb independientemente de su spin (**probarlo**)

-Sólo los electrones con spines paralelos contribuyen a la integral de intercambio (**probarlo**)

Finalmente escribamos la energía del estado de N electrones $|\Psi_0\rangle$ en la base de spin orbitales

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle$$

donde se usó la notación

$$\langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle$$

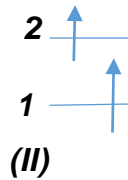
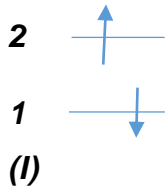
En orbitales espaciales

$$E_0 = 2 \sum_{a=1}^{N/2} (\Psi_a | h | \Psi_a) + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j \neq i}^{N/2} [2(\Psi_a \Psi_b | \Psi_a \Psi_b) - (\Psi_a \Psi_b | \Psi_b \Psi_a)]$$

Ejercicio

A)

Comparar la energía de los siguientes estados, cuál es más estable?



(I) $E(\uparrow\downarrow) = h_{11} + h_{22} + \langle 12 | 12 \rangle = h_{11} + h_{22} + J_{12}$

(II) $E(\uparrow\uparrow) = h_{11} + h_{22} + \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle = h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$

$E(\uparrow\uparrow) < E(\uparrow\downarrow)$ porque los electrones con spin paralelo están correlacionados. Matemáticamente, las integrales bielectrónicas son *definidas positivas* y dado que la integral de intercambio solo contribuye entre electrones con spin paralelo, hace que $E(\uparrow\uparrow) < E(\uparrow\downarrow)$

B)

Calcular la energía del siguiente estado:

