

## HARTREE-FOCK IRRESTRICTO. CAPA ABIERTA

Hasta el momento hemos trabajado con RHF, sistema de N electrones en capa cerrada con **OMs** doblemente ocupados.

$$|\Psi_{\text{RHF}}\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \dots\rangle$$

No todos los sistemas son de capa cerrada. Puede haber moléculas con electrones no apareados, o sistemas ionizados, etc. La forma más general de describir el estado de HF es el *determinante irrestricto* que hemos descrito en las primeras clases (ej átomo de Li). En realidad, el de capa cerrada (RHF) es un caso particular del irrestricto (UHF). Incluso podemos escribir la solución de capa cerrada en la forma UHF

$$|\Psi_{\text{UHF}}\rangle = |\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \dots\rangle$$

Volvamos a las ecuaciones orbitales de Hartree-Fock

$$f(\mathbf{1})\chi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{1})$$

La forma irrestricta, como hemos visto es permitir que los orbitales espaciales, OMs, puedan tener ocupación simple o doble. Por lo tanto, dado un conjunto de orbitales espaciales

$\{\{\psi_i^\alpha; i = 1, 2, \dots, K\}; \{\psi_i^\beta; i = 1, 2, \dots, K\}\}$  podemos describir electrones  $\alpha$  y electrones  $\beta$ , con spin orbitales:

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

El caso restricto corresponde a  $\psi_i^\alpha \equiv \psi_i^\beta$

Veamos las ecuaciones de HF para electrones, por ejemplo, tipo  $\alpha$

$$f(\mathbf{1})\psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_i \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)$$

Ahora  $\epsilon_i$  es la energía orbital del electrón tipo  $\alpha$  en el orbital espacial  $\psi_j^\alpha$ . Lo mismo sucede para el electrón  $\beta$ .

Siguiendo los mismos pasos que desarrollamos en la solución del caso restringido, multiplicamos a ambos lados por la función de spin conjugada, e integramos:

$$f^\alpha(1)\psi_j^\alpha(1) = \epsilon_j^\alpha\psi_j^\alpha(1)$$

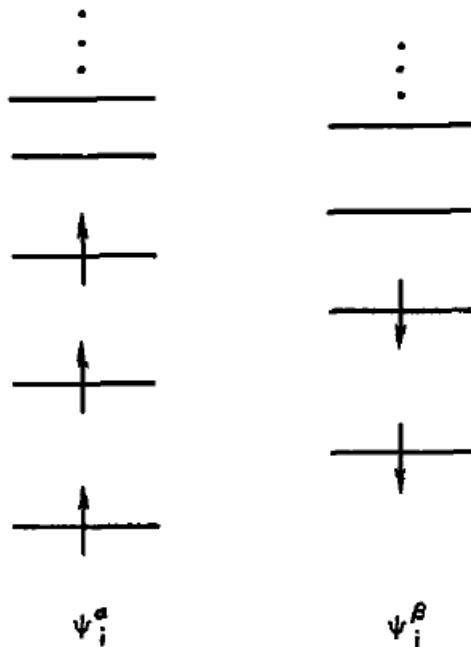
$$f^\beta(1)\psi_j^\beta(1) = \epsilon_j^\beta\psi_j^\beta(1)$$

Son las ecuaciones espaciales de HF, donde hemos utilizado

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

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

#### VISUALIZACIÓN RÁPIDA



Vemos el operador de Fock tipo  $\alpha$ , (análogamente para  $\beta$ )

$$f^{\alpha}(1) = h(1) + \sum_a^{N^{\alpha}} [J_a^{\alpha}(1) - K_a^{\alpha}(1)] + \sum_a^{N^{\beta}} J_a^{\beta}(1)$$

(discutir que cada electrón  $\alpha$  interactúa con **todos** los electrones, tipo  $\alpha$  y tipo  $\beta$ .)

$$f^{\beta}(1) = h(1) + \sum_a^{N^{\beta}} [J_a^{\beta}(1) - K_a^{\beta}(1)] + \sum_a^{N^{\alpha}} J_a^{\alpha}(1)$$

Además siempre  $N = N_{\alpha} + N_{\beta}$

Para mayor claridad, desarrollamos los operadores de Coulomb e intercambio, por ejemplo, tipo  $\alpha$  (análogamente para  $\beta$ )

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

Cuál es la forma de los elementos de matriz de los diferentes operadores en orbitales  $\alpha$ , o  $\beta$

$$h_{ii}^{\alpha} = (\psi_i^{\alpha} | h | \psi_i^{\alpha}) \quad \text{or} \quad h_{ii}^{\beta} = (\psi_i^{\beta} | h | \psi_i^{\beta})$$

$$J_{ij}^{\alpha\beta} = J_{ji}^{\beta\alpha} = (\psi_i^{\alpha} | J_j^{\beta} | \psi_i^{\alpha}) = (\psi_j^{\beta} | J_i^{\alpha} | \psi_j^{\beta}) = (\psi_i^{\alpha} \psi_i^{\alpha} | \psi_j^{\beta} \psi_j^{\beta})$$

$$J_{ij}^{\alpha\alpha} = (\psi_i^\alpha | J_j^\alpha | \psi_i^\alpha) = (\psi_j^\alpha | J_i^\alpha | \psi_j^\alpha) = (\psi_i^\alpha \psi_i^\alpha | \psi_j^\alpha \psi_j^\alpha)$$

$$J_{ij}^{\beta\beta} = (\psi_i^\beta | J_j^\beta | \psi_i^\beta) = (\psi_j^\beta | J_i^\beta | \psi_j^\beta) = (\psi_i^\beta \psi_i^\beta | \psi_j^\beta \psi_j^\beta)$$

$$K_{ij}^{\alpha\alpha} = (\psi_i^\alpha | K_j^\alpha | \psi_i^\alpha) = (\psi_j^\alpha | K_i^\alpha | \psi_j^\alpha) = (\psi_i^\alpha \psi_j^\alpha | \psi_j^\alpha \psi_i^\alpha)$$

$$K_{ij}^{\beta\beta} = (\psi_i^\beta | K_j^\beta | \psi_i^\beta) = (\psi_j^\beta | K_i^\beta | \psi_j^\beta) = (\psi_i^\beta \psi_j^\beta | \psi_j^\beta \psi_i^\beta)$$

Como ya sabíamos no hay interacción de intercambio entre electrones con spines antiparalelos.

Ahora podemos escribir la energía del estado UHF

$$E_0 = \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N^\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\alpha} (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\beta} \sum_b^{N^\beta} (J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta}$$

Ver que no hay término de autointeracción:

$$J_{aa}^{\alpha\alpha} - K_{aa}^{\alpha\alpha} = J_{aa}^{\beta\beta} - K_{aa}^{\beta\beta} = 0.$$

**Les dejamos como ejercicio el cálculo de energías orbitales**

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^\alpha &= h_{ii}^\alpha + \sum_a^{N^\alpha} (J_{ia}^{\alpha\alpha} - K_{ia}^{\alpha\alpha}) + \sum_a^{N^\beta} J_{ia}^{\alpha\beta} \\ \varepsilon_i^\beta &= h_{ii}^\beta + \sum_a^{N^\beta} (J_{ia}^{\beta\beta} - K_{ia}^{\beta\beta}) + \sum_a^{N^\alpha} J_{ia}^{\beta\alpha} \end{aligned}$$

### ***Ecuaciones de Pople-Nebest: introducción de una base espacial***

Análogamente al desarrollo de Ecuaciones de Roothaan, para el caso RHF, utilizamos una base de funciones espaciales, ortonormales y lo más extendida que sea posible, y que define el espacio de validez de nuestros cálculos

$$\{\phi_\mu | \mu = 1, 2, \dots, K\}$$

Desarrollamos los OMs en esa base

$$\begin{aligned}\psi_i^\alpha &= \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu & i = 1, 2, \dots, K \\ \psi_i^\beta &= \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\beta \phi_\mu & i = 1, 2, \dots, K\end{aligned}$$

Los elementos del conjunto  $\{\psi_i^\alpha\}$  son ortogonales entre sí y los elementos del conjunto  $\{\psi_i^\beta\}$ , también son ortogonales entre sí. Ambos conjuntos son ortonormales.

Usando el desarrollo de orbitales espaciales en la base espacial elegida ( recordar que  $\{\phi_\mu\}$  es dato del problema)

$$\sum_{\nu} C_{\nu j}^\alpha f^\alpha(1) \phi_\nu(1) = \epsilon_j^\alpha \sum_{\nu} C_{\nu j}^\alpha \phi_\nu(1) \quad (\text{ídem para } \beta)$$

Multiplicando por  $\phi_\mu^*$  e integrando miembro a miembro, se obtiene

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu}^\alpha C_{\nu j}^\alpha = \epsilon_j^\alpha \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu j}^\alpha \quad j = 1, 2, \dots, K$$

(ídem para  $\beta$ ) con

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

Y finalmente las ecuaciones de POPLE-NESBET

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \mathbf{e}^\alpha$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \mathbf{e}^\beta$$

Que se resuelven en forma simultánea e iterativa. Tanto  $\mathbf{F}^\alpha$  como  $\mathbf{F}^\beta$  dependen de  $\mathbf{C}^\alpha$  y  $\mathbf{C}^\beta$ , **ambos**.

### **Matrices densidad no restrictas**

Continuamos siguiendo los pasos del procedimiento RHF, adaptando para **UHF (irrestringido)**

Tenemos electrones ocupando *orbitales tipo  $\alpha$* , y electrones ocupando orbitales tipo  $\beta$ . Cuál es la probabilidad de encontrar un electrón alrededor del elemento de volumen  $d\mathbf{r}$  y la densidad electrónica asociada, por ejemplo, considerando el

orbital  $\psi_a^\alpha(\mathbf{r})$ , eso es

$$|\psi_a^\alpha(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad \longrightarrow \quad \rho^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha(\mathbf{r})|^2$$

Idem para electrones  $\beta$ ,

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

con densidad total

$$\rho^T(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r})$$

$$\int d\mathbf{r} \rho^T(\mathbf{r}) = N = N^\alpha + N^\beta$$

Y densidad de spin:

$$\rho^S(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r})$$

Que por supuesto, es nula si  $\rho^\alpha = \rho^\beta$

La densidad de spin es una cantidad muy importante en capas abiertas. ¡!!

Definimos también los elementos de la matriz densidad de 1er orden, tipo  $\alpha$  y tipo  $\beta$

$$\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha(\mathbf{r})|^2 = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\alpha \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r})$$

$$\rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_a^{N^\beta} |\psi_a^\beta(\mathbf{r})|^2 = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\beta \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r})$$

REMARQUEMOS que la base atómica,  $\{\phi_\mu\}$  es la misma para todos los electrones, independientemente del spin.

Entonces:

$$P_{\mu\nu}^\alpha = \sum_a^{N^\alpha} C_{\mu a}^\alpha (C_{\nu a}^\alpha)^*$$

$$P_{\mu\nu}^\beta = \sum_a^{N^\beta} C_{\mu a}^\beta (C_{\nu a}^\beta)^*$$

Es decir, utilizamos las ecuaciones de **Pople-Nesbet**.

Matrices de Fock para encontrar los coeficientes tipo  $\alpha$  y tipo  $\beta$

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu}^{\alpha} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^{*}(\mathbf{r}_1) f^{\alpha}(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \\
 &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a^{N^{\alpha}} [(\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\alpha} \psi_a^{\alpha}) - (\phi_{\mu} \psi_a^{\alpha} | \psi_a^{\alpha} \phi_{\nu})] + \sum_a^{N^{\beta}} (\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\beta} \psi_a^{\beta})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu}^{\beta} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^{*}(\mathbf{r}_1) f^{\beta}(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \\
 &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a^{N^{\beta}} [(\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\beta} \psi_a^{\beta}) - (\phi_{\mu} \psi_a^{\beta} | \psi_a^{\beta} \phi_{\nu})] + \sum_a^{N^{\alpha}} (\phi_{\mu} \phi_{\nu} | \psi_a^{\alpha} \psi_a^{\alpha})
 \end{aligned}$$

En estas expresiones se ve cuál es la **dificultad**. En los elementos de matriz **tipo  $\alpha$**  aparecen integrales bielectrónicas que contienen orbitales **tipo  $\beta$** :  $\psi_a^{\beta}$ , y los elementos de matriz **tipo  $\beta$**  contienen integrales bielectrónicas donde aparecen orbitales **tipo  $\alpha$** :  $\psi_a^{\alpha}$ . Por este motivo las ecuaciones correspondientes son:

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

$$= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^T (\mu\nu | \sigma\lambda) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\lambda | \sigma\nu)$$



Y,

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu}^{\beta} &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{a}^{N^{\beta}} C_{\lambda a}^{\beta} (C_{\sigma a}^{\beta})^{*} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{a}^{N^{\alpha}} C_{\lambda a}^{\alpha} (C_{\sigma a}^{\alpha})^{*} (\mu\nu|\sigma\lambda) \\
 &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\beta} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\nu|\sigma\lambda)
 \end{aligned}$$

$$= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^T (\mu\nu|\sigma\lambda) - P_{\lambda\sigma}^{\beta} (\mu\lambda|\sigma\nu)$$

Observar que el caso **RHF**, es caso particular de este desarrollo con:

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = P_{\mu\nu}^{\beta} = \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^T$$

**Ecuaciones tipo Roothaan para capa UHF**

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}^{\alpha} \mathbf{C}^{\alpha} &= \mathbf{S} \mathbf{C}^{\alpha} \mathbf{e}^{\alpha} \\
 \mathbf{F}^{\beta} \mathbf{C}^{\beta} &= \mathbf{S} \mathbf{C}^{\beta} \mathbf{e}^{\beta}
 \end{aligned}$$

Se resuelven en forma simultánea pasando de una a otra y viceversa, cuando se hace el procedimiento iterativo que vimos en RHF, ecuaciones de ROOTHAAN.

Siempre que

$$\mathbf{P}^{\alpha} \neq \mathbf{P}^{\beta}$$

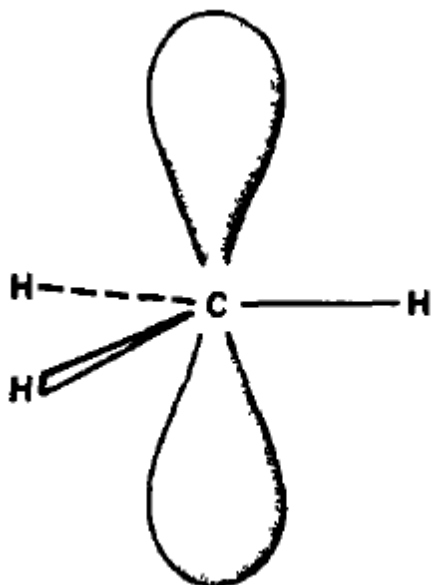
Aun cuando  **$N^{\alpha}$  sea igual a  $N^{\beta}$** , la solución es irrestricta (UHF). Ahora bien, siempre que tengamos dudas si el sistema es capa cerrada o abierta conviene usar UHF y tendremos la solución correcta, ya sea capa cerrada o abierta.

Para poder contemplar correctamente esta posibilidad, el **guess inicial** en el procedimiento SCF debe ser con

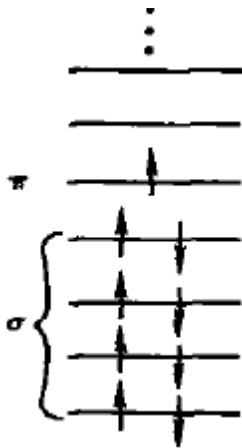
$$N^{\alpha} \neq N^{\beta}$$

### EJEMPLOS

#### 1- Grupo metilo

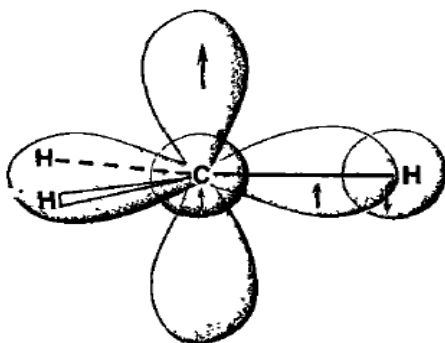


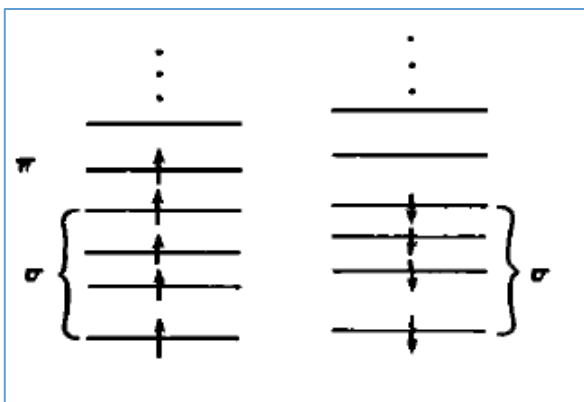
### Solución RHF:



Ver que queda un electrón desapareado en un orbital tipo p, es decir simetría  $\pi$  y lo llamamos  $\psi_{\pi}$ . Esta propuesta intuitiva no es real, se puede verificar en un experimento *EPR* (*resonancia paramagnética electrónica*). Es más, si el esquema fuera correcto el sistema **vibraría** con diferentes simetrías (inaceptable!!). Lo que corresponde es el modelo UHF, permitiendo a los electrones que ocupen orbitales espaciales diferentes

**Resultado Correcto, coincidente con el experimento**



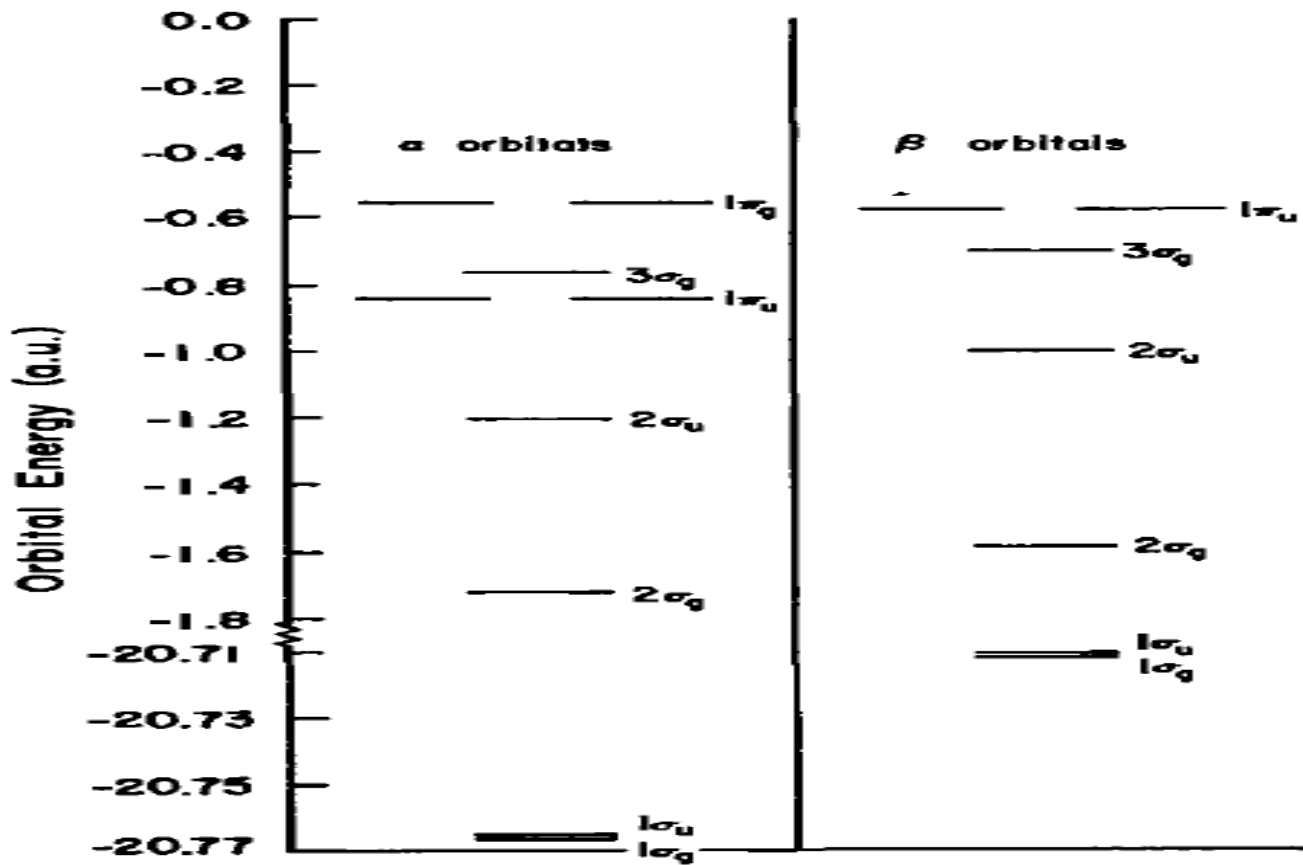


Basis set	Spin density (a.u.)		$\langle S^2 \rangle$
	C	H	
STO-3G	+0.2480	-0.0340	0.7652
4-31G	+0.2343	-0.0339	0.7622
6-31G*	+0.1989	-0.0303	0.7618
6-31G**	+0.1960	-0.0296	0.7614

El estado de spin **no es un doblete puro** con  $S^2 = 0.75$ , sino **casi doblete**. Es un doblete contaminado de cuarteto, sexteto, etc. No es *spin adaptado*.

**Determinación de configuración electrónica de O<sub>2</sub> con UHF**

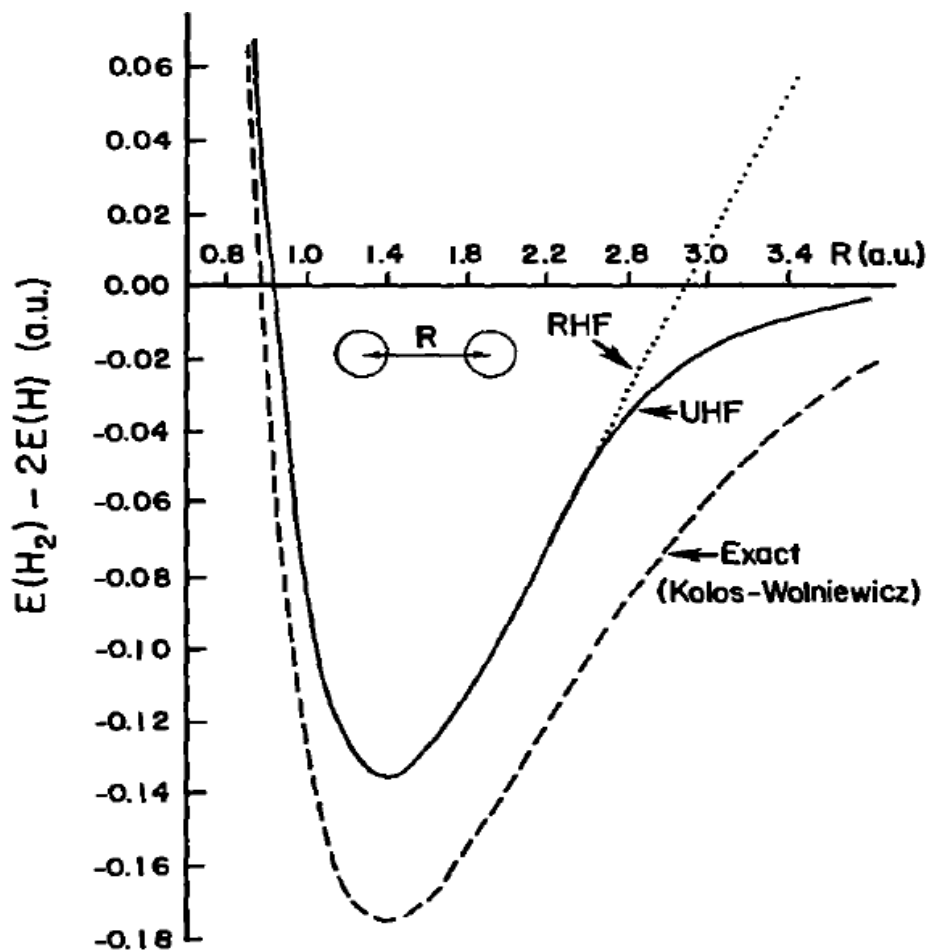
(base 6-31g\*\*; R= 2,281 au)



**OMs:**  ${}^3\Sigma_g^-, 1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 2\sigma_u, (3\sigma_g, 1\pi_u), 1\pi_g, 3\sigma_u$ .

**2 ELECTRONES DESAPAREADOS EN LOS ORBITALES**  $1\pi_u$  y  $1\pi_g$ , **triplete**

En el caso **RHF** tenemos 2 electrones apareados en  $1\pi_g$ , **singlete**



**Disociación de  $H_2$  6-31G\*\***

$$\psi_1^\alpha = \phi_1, \quad \psi_1^\beta = \phi_2$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} |\Psi_0\rangle = |\phi_1(1)\bar{\phi}_2(2)\rangle$$

*no es la forma correcta*

Resolviendo UHF para los OMs irrestrictos se obtiene

$$\lim_{R \rightarrow \infty} |\Psi_0\rangle = 1/2[|\psi_1\bar{\psi}_1\rangle - |\psi_2\bar{\psi}_2\rangle - (2)^{1/2}|^3\Psi_1^2\rangle]$$

**ADICIONAL:** Spin adaptados de estados UHF

Recordar el sistema de 2 electrones mencionado (ej. H<sub>2</sub>, ej. átomo de He) utilizando base mínima

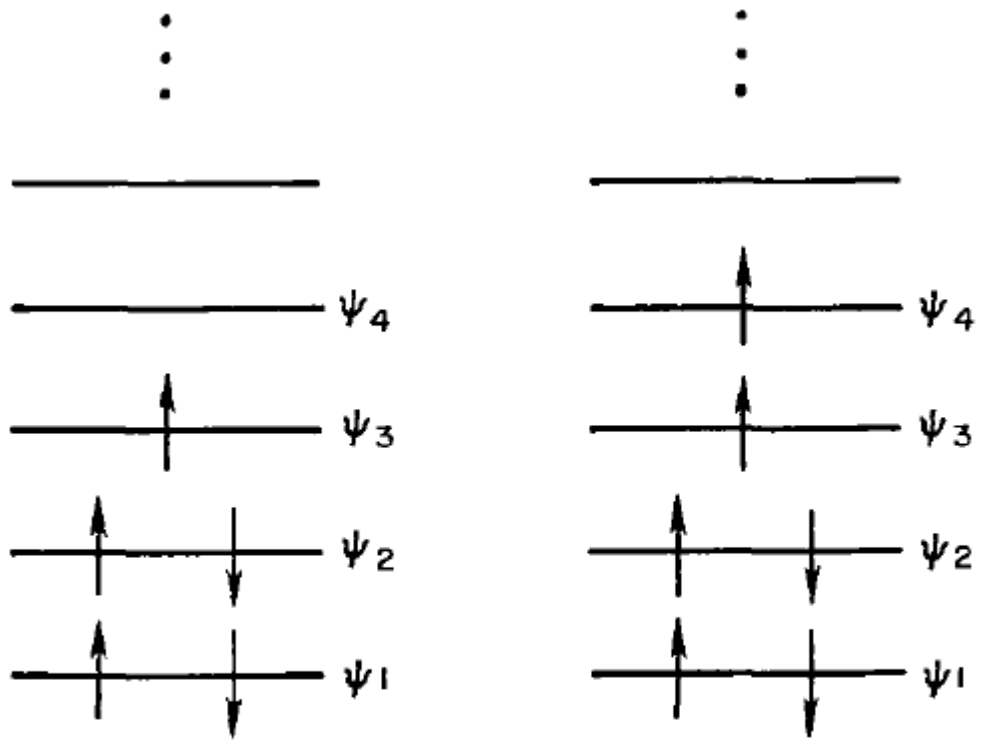
<b>Autofunciones</b>	<b><math>M_s</math></b>	<b><math>S(S + 1)</math></b>
$ 1\bar{1}\rangle$	0	0
$ 2\bar{2}\rangle$	0	0
$ 12\rangle$	1	2
$ \bar{1}\bar{2}\rangle$	-1	2
$\frac{1}{\sqrt{2}}( 1\bar{2}\rangle +  2\bar{1}\rangle)$	0	0
$\frac{1}{\sqrt{2}}( 1\bar{2}\rangle -  2\bar{1}\rangle)$	0	2

En las 2 últimas filas aparecen configuraciones spin adaptadas triplete y singlete. Los estados  $|1\bar{2}\rangle$  y  $|2\bar{1}\rangle$  no son autofunciones de spin.

Por ejemplo, el estado **triplete spin adaptado**: función espacial antisimétrica, y función de spin simétrica.

$$\begin{aligned}
 |{}^3\Psi_1^2\rangle &= 2^{-1/2}(|\Psi_1^2\rangle - |\Psi_1^2\rangle) \\
 &= 2^{-1/2}(|1\bar{2}\rangle - |2\bar{1}\rangle) \\
 &= 2^{-1/2}[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)]2^{-1/2}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))
 \end{aligned}$$

Lo mismo se aplica en todos los casos con 2 electrones en los orbitales de mayor energía orbital



$$|{}^2\Psi\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3\rangle \quad |{}^3\Psi\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3 \psi_4\rangle$$

Consultar carpeta **KOLOS-WOLONIEWICZ** en **SOLAPA TEÓRICAS**