

Estructura de la materia 3
Serie 3 – Aplicaciones de Hartree-Fock
Cátedra: Marta Ferraro
Curso de verano de 2007

1. Muestre que

a) el elemento de matriz general del operador de Fock tiene la forma:

$$f_{ij} = \langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | h | \chi_j \rangle + \sum_{b(ocu)} \langle \chi_i \chi_b || \chi_j \chi_b \rangle$$

b) el operador de Fock es hermítico probando la hermiticidad del elemento de matriz f_{ij} .

2. Muestre que la expansión de las energías orbitales en términos de los espín-orbitales de Hartree-Fock se puede convertir, para un sistema de capa cerrada, a la expresión:

$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_b^n (2J_{bi} - K_{bi})$, donde n (igual a N/2, con N el número de electrones del sistema) es el número de orbitales espaciales ocupados.

3. Potencial de Ionización: Considerando un estado ionizado del sistema en el cual un electrón ha sido sacado del espín-orbital χ_a del estado de Hartree-Fock $|\Psi_0^N\rangle$,

$$|\Psi_0^{N-1}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_{a-1} \chi_{a+1} \dots \chi_N\rangle$$

Demuestre que la energía necesaria para este proceso de ionización IP es ,

$$E_0^N - E_0^{N-1} = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b(ocu)}^N \langle ab || ab \rangle = \varepsilon_a$$

4. Doble ionización : Muestre que la energía requerida para mover un electrón de χ_c y uno de χ_d para producir el determinante $|\Psi_{cd}^{N-2}\rangle$ es :

$$-\varepsilon_c - \varepsilon_d + \langle cd || cd \rangle - \langle cd || dc \rangle.$$

5. Muestre que la afinidad electrónica EA es

$$EA = E_0^N - E_0^{N+1} = -\langle r | h | r \rangle - \sum_b \langle rb || rb \rangle = -\varepsilon_r$$

6. a) ¿Cuál es el estado de Hartree-Fock para el H₂ en base mínima? Justifique.
 b) Para este estado, evalúe la contribución a la energía de cada término del hamiltoniano. ¿Qué término es responsable de la energía de enlace de la molécula?. Relaciónelo con el *solapamiento* de las funciones atómicas. (Véase Problema 9 de la Serie 2)

7. Muestre

a) Que $H_0 = \sum_i^{N^\circ \text{partículas}} f(i)$ es tal que cualquier estado unideterminantal $|\Psi_0\rangle = |\dots\chi_a\dots\rangle$ es autofunción de H_0 con autovalor $E_0 = \sum \epsilon_a$.

b) Que en consecuencia, el hamiltoniano H puede partirse en la forma:

$$H = H_0 + V$$

donde V es el “potencial de fluctuaciones”

$$V = \sum_{i < j}^{n^\circ \text{partíc}} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{n^\circ \text{partíc}} v^{HF}(i),$$

es decir el potencial de interacción al que se le ha restado el “campo medio”

$$v^{HF}(i) = \sum_{b \text{ ocup}} [J_b(i) - K_b(i)]$$

c) considerando a V como perturbación y utilizando la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrodinger, halle la corrección a segundo orden a la energía debida a la correlación electrónica, y la corrección consistente en la función de onda.

8. Usando los datos de la tabla, obtenga las curvas de disociación del H₂ en base mínima empleando RHF. ¿Cuál es la distancia de equilibrio en cada caso?

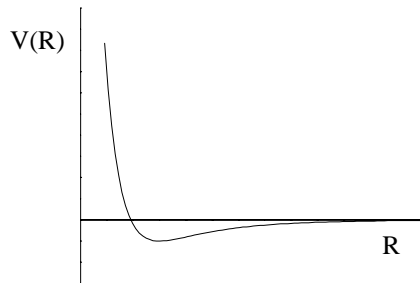
R	ϵ_1	ϵ_2	J_{11}	J_{12}	J_{22}	K_{12}
0,6	-0,7927	1,3327	0,7496	0,7392	0,7817	0,1614
0,8	-0,7321	1,1233	0,7330	0,7212	0,7607	0,1655
1,0	-0,6758	0,9418	0,7144	0,7019	0,7388	0,1702
1,2	-0,6245	0,7919	0,6947	0,6824	0,7176	0,1755
1,4	-0,5782	0,6703	0,6746	0,6636	0,6975	0,1813
1,6	-0,5368	0,5715	0,6545	0,6457	0,6786	0,1874
1,8	-0,4998	0,4898	0,6349	0,6289	0,6608	0,1938
2,0	-0,4665	0,4209	0,6162	0,6131	0,6439	0,2005
2,5	-0,3954	0,2889	0,5751	0,5789	0,6057	0,2179
3,0	-0,3377	0,1981	0,5432	0,5512	0,5734	0,2351
4,0	-0,2542	0,0916	0,5026	0,5121	0,5259	0,2651
5,0	-0,2028	0,0387	0,4808	0,4873	0,4947	0,2877
7,5	-0,1478	-0,0114	0,4533	0,4540	0,4547	0,3206
10,0	-0,1293	-0,0292	0,4373	0,4373	0,4373	0,3373
20,0	-0,1043	-0,0543	0,4123	0,4123	0,4123	0,3623
100,0	-0,0843	-0,0743	0,3923	0,3923	0,3923	0,3823

(Extraída de Modern Quantum Chemistry, Attila Szabo - Neil S. Ostlund.)

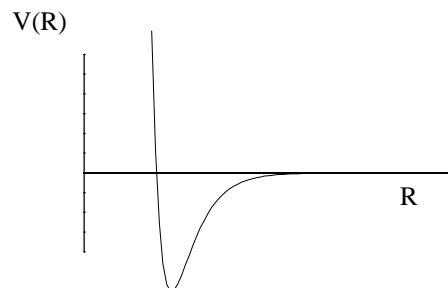
Cálculos usando la base de funciones Slater sto-3g (exp=1,24).

ϵ_1 y ϵ_2 energías orbitales, R distancia intermolecular, J_{ab} y K_{ab} integrales de Coulomb e intercambio. (De la página web de la materia se puede obtener esta tabla en formato excel)

9. Explique por qué la curva de energía potencial $V(R)$ para dos átomos de He y para dos átomos de H son radicalmente diferentes (para el estado electrónico fundamental). Relaciónelo con el llenado de orbitales enlazantes y antienlazantes en cada caso.



He - Lennard Jones
 $\Delta \ll kT$ (T ambiente)



H - Morse
 $\Delta \gg kT$ (T ambiente)

En las figuras: Δ es la profundidad del "pozo".

10. Muestre

- a) que la matriz de CI completo para la molécula H_2 en base mínima tiene un bloque de la forma:

$$H = \begin{pmatrix} \langle 1|h|1 \rangle + \langle \bar{1}|h|\bar{1} \rangle + \langle \bar{1}\bar{1}|\bar{1}\bar{1} \rangle & \langle \bar{1}\bar{1}|2\bar{2} \rangle \\ \langle 2\bar{2}|\bar{1}\bar{1} \rangle & \langle 2|h|2 \rangle + \langle \bar{2}|h|\bar{2} \rangle + \langle 2\bar{2}|2\bar{2} \rangle \end{pmatrix}$$

con $\begin{cases} |1\rangle = |\phi_1\alpha\rangle & |\bar{1}\rangle = |\phi_1\beta\rangle \\ |2\rangle = |\phi_2\alpha\rangle & |\bar{2}\rangle = |\phi_2\beta\rangle \end{cases}$

$$\phi_1 = [2(1+S)]^{-1/2} (1s_A + 1s_B)$$

donde $\phi_2 = [2(1-S)]^{-1/2} (1s_A - 1s_B)$

$$S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$$

- b) que integrando las coordenadas de espín queda:

$$H = \begin{bmatrix} 2h_{11} + J_{11} & K_{12} \\ K_{12} & 2h_{22} + J_{22} \end{bmatrix}$$

- c) ¿Por qué en el punto **b)** se ha escrito una matriz de dimensión 2 (y no de dimensión 6)?

- d) Muestre que el estado triplete $|\ ^3\Psi_1^2 \rangle$ y el estado singlete $|\ ^1\Psi_1^2 \rangle$ (del bloque vacante) son tales que $\langle H \rangle = h_{11} + h_{22} + J_{12} \pm K_{12}$. Muestre que la energía del triplete es más baja que la del singlete.

11. Analice si en un subespacio del espacio de estados de un sistema físico, la solución óptima desde el punto de vista variacional coincide con la que corresponde a diagonalizar el hamiltoniano proyectado en el subespacio en cuestión.

12. Usando las integrales de uno y dos electrones dadas más abajo, realice un cálculo SCF de capa cerrada para el estado fundamental $1\sigma^2$ del sistema HeH^+ .

Para llevar a cabo el cálculo se presenta la información respecto de la distancia internuclear $R=1.4$ au. Los exponentes orbitales de Slater $1s$ del He y H son 1.6875 y 1.0 respectivamente. Las integrales requeridas en la base de orbitales atómicos son (en au):

$$S_{aa} = S_{bb} = 1.0 \quad S_{ab} = 0.5784$$

$$h_{aa} = -2.6442 \quad h_{bb} = -1.7201 \quad h_{ab} = -1.5113 \quad (h_{ij} = \langle i|h|j \rangle)$$

$$\langle aa|aa \rangle = 1.0547 \quad \langle aa|ba \rangle = 0.4744 \quad \langle ab|ab \rangle = 0.5664$$

$$\langle bb|aa \rangle = 0.2469 \quad \langle bb|ba \rangle = 0.3504 \quad \langle bb|bb \rangle = 0.6250$$

donde el índice a se refiere a $1s\text{He}$ y el índice b a $1s\text{H}$. Como elección inicial para el orbital molecular ocupado use $\chi_1 = 1s\text{He}$ y siga los siguientes pasos:

- Formar una matriz de Fock con esta elección inicial del orbital molecular ocupado.
- Resolver la ecuación de autovalores para obtener las energías orbitales y un orbital molecular ocupado mejorado. Observar que la condición de normalización requerida para los coeficientes es $\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = 1$.
- Determinar la energía SCF total en esta etapa del procedimiento iterativo.
- Utilizar el orbital mejorado del ciclo anterior para una entrada en el nuevo. Recalcular todo. Observar la variación de la energía y la desviación cuadrática de la matriz densidad.
- Luego de algunos pasos los orbitales convergidos son:

$$\chi_1 = 0.9 \, 1s\text{He} + 0.1584 \, 1s\text{H} \quad \chi_2 = -0.8324 \, 1s\text{He} + 1.2156 \, 1s\text{H}$$

Verificar que estén ortonormalizados y si no es así, hacerlo.

- Mostrar, usando las integrales de uno y dos electrones en la base de orbitales moleculares

$$\langle 1|h|1 \rangle = -2.6158 \quad \langle 1|h|2 \rangle = 0.1954 \quad \langle 2|h|2 \rangle = -1.3154$$

$$\langle 11|11 \rangle = 0.9596 \quad \langle 11|21 \rangle = -0.1954 \quad \langle 12|12 \rangle = 0.6063$$

$$\langle 12|21 \rangle = 0.1261 \quad \langle 22|21 \rangle = -0.0045 \quad \langle 22|22 \rangle = 0.6159$$

que los valores convergidos de las energías orbitales son

$$\epsilon_1 = -1.6562 \quad \epsilon_2 = -0.2289$$