

Estructura de la materia 3

2^{do} Cuat. 2021

Serie 3 Aplicaciones de Hartree-Fock

1. Se quiere estudiar la estabilidad de la molécula de hidrógeno ionizada \mathbf{H}_2^+ , para lo cual se utiliza una base mínima (compuesta por los orbitales espaciales atómicos $|1s_A\rangle$ y $|1s_B\rangle$ centrados en cada átomo A y B. De este modo $|1s_A\rangle$ y $|1s_B\rangle$ son autoestados del hamiltoniano de átomo de hidrógeno centrado en cada núcleo correspondiente.

a) Escriba el Hamiltoniano correspondiente, \hat{H}

1) Muestre que las siguientes combinaciones de los orbitales espaciales atómicos:

$$\phi_1 = [2(1 + S)]^{-1/2} (|1s_A\rangle + |1s_B\rangle) \quad \phi_2 = [2(1 - S)]^{-1/2} (|1s_A\rangle - |1s_B\rangle)$$

donde $S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$ son autoestados del operador paridad $\hat{\pi}$ y que a su vez $[\hat{\pi}, \hat{H}] = 0$.

2) Escriba la matriz que surge de proyectar el hamiltoniano en la base dada por ϕ_1 y ϕ_2 .

3) Del resultado anterior muestre que ϕ_1 es la mejor aproximación al estado fundamental de la molécula para esta base mínima desde el punto de vista variacional.

b) Muestre que la energía de la molécula \mathbf{H}_2^+ , a una distancia internuclear \mathbf{R} en su estado fundamental es:

$$E(R) = E_H - [V_1(R) + V_2(R)] / [1 + S(R)] + 1/R$$

donde E_H es la energía del átomo de H y $V_1 = \left\langle 1s_A \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} \right| 1s_A \right\rangle$ y $V_2 = \left\langle 1s_A \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} \right| s_B \right\rangle$

(Recuerde que las funciones $|1s_A\rangle$ y $|1s_B\rangle$ son autoestados del hamiltoniano de átomo de hidrógeno centrado en el núcleo correspondiente)

c) Use los datos de la tabla 1 para hallar la curva de energía $E(R)$ y determine la energía de disociación del enlace; y la longitud de equilibrio del enlace. Compare con la longitud de equilibrio de \mathbf{H}_2 ($= 1,4\text{au}(\text{exp})$ y la calculada : $1,346\text{ au} (\text{STO3G})$)

d) ¿Puede asegurar que el sistema es ligado a partir de este cálculo rudimentario? Justifique.

e) Muestre que el orbital ϕ_2 es antiligante.

R/a ₀	0	1	2	3	4
V ₁ /R _H	1,000	0,729	0,473	0,330	0,250
V ₂ /R _H	1,000	0,736	0,406	0,199	0,092
S	1,000	0,858	0,587	0,349	0,189

Tabla 1:

$$\mathbf{E}_H = -\frac{1}{2}\mathbf{R}_H, \quad \mathbf{R}_H = 27,3\text{eV}\mathbf{a}_0 = 0,53\text{\AA}$$

(*) Recuerde que necesitará evaluar el término de repulsión nuclear

2. ¿Cuál es el estado de Hartree-Fock para el H_2 en base mínima? Proponga un estado en base a los ejercicios ya resueltos. Para el estado propuesto:

- Escriba en forma explícita el operador de Fock.
- Halle los elementos de matriz del operador de Fock hallado en a) en la propia base mínima. ¿Cuál es la dimensión de la matriz hallada?
- ¿Qué características debe tener dicha matriz si el estado propuesto es efectivamente el de Hartree-Fock?
- 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 1)

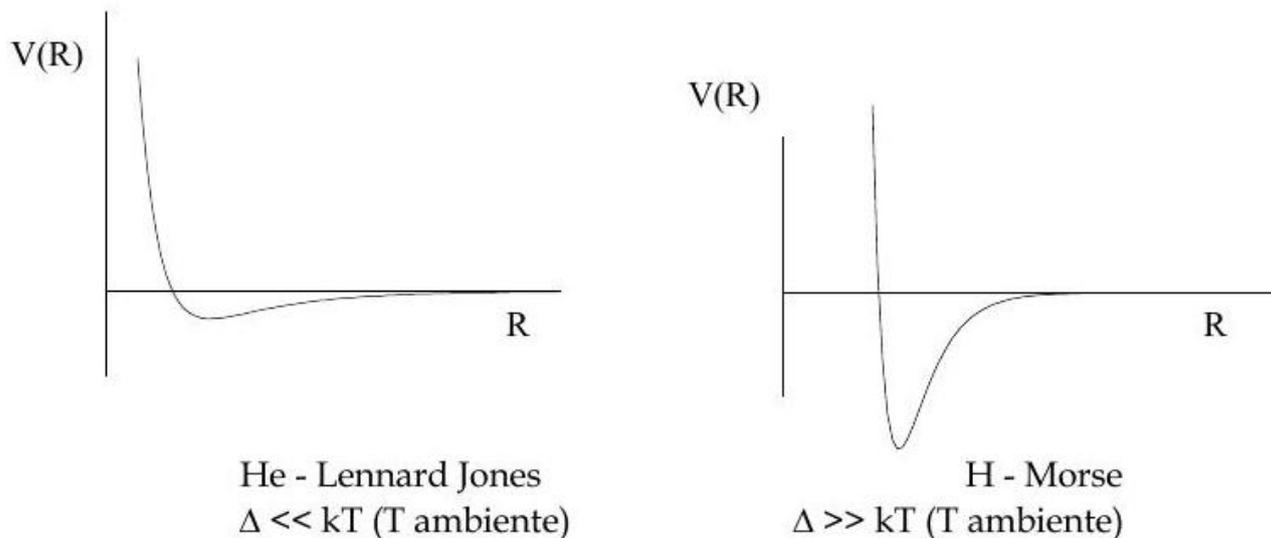
Datos: $h_{11} = -1,2528$; $h_{22} = -0,4756$; $j_{11} = 0,6746$; $j_{12} = 0,6636$; $k_{12} = 0,1813$; $j_{22} = 0,6975$ (para $R = 1,4$ u.a.)

3. Usando los datos de la tabla, obtenga las curvas de disociación del H_2 en base mínima empleando Hartree-Fock Restringido (capas llenas). ¿Cuál es la distancia de equilibrio?

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	-0,4998	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)

4. 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). Relacionarlo con el llenado de orbitales enlazantes y antienlazantes en cada caso.



(*) Cálculo autoconsistente explícito:

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 \mathbf{HeH}^+ . Para llevar a cabo el cálculo se presenta la información respecto de la distancia internuclear $R = 1.4 \text{ u.a.}$. 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):

$$\begin{aligned}
 S_{aa} = S_{bb} &= 1,0 & S_{ab} &= 0,5784 \\
 h_{aa} &= -2,6442 & h_{bb} &= -1,7201 & h_{ab} &= -1,5113 & (h_{ij} = \langle i|h|j \rangle) \\
 \langle aa|aa \rangle &= 1,0547 & \langle aa|ba \rangle &= 0,4744 & \langle ab|ab \rangle &= 0,5664 \\
 \langle bb|aa \rangle &= 0,2469 & \langle bb|ba \rangle &= 0,3504 & \langle bb|bb \rangle &= 0,6250
 \end{aligned}$$

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

- a) Formar una matriz de Fock con esta elección inicial del orbital molecular ocupado.
- b) 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 $\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = 1$
- c) Determinar la energía SCF total en esta etapa del procedimiento iterativo.
- d) 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.
- e) Luego de algunos pasos los orbitales convergidos son:

$$\chi_1 = 0,91s\text{He} + 0,15841s\text{H} \quad \chi_2 = -0,83241s\text{He} + 1,21561s\text{H}$$

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

f) Mostrar, usando las integrales de uno y dos electrones en la base de orbitales moleculares valores convergidos de las energías orbitales

$$\begin{aligned} \langle 1|h|1 \rangle &= -2,6158 & \langle 1|h|2 \rangle &= 0,1954 & \langle 2|h|2 \rangle &= -1,3154 \\ \langle 11|11 \rangle &= 0,9596 & \langle 11|21 \rangle &= -0,1954 & \langle 12|12 \rangle &= 0,6063 \\ \langle 12|21 \rangle &= 0,1261 & \langle 22|21 \rangle &= -0,0045 & \langle 22|22 \rangle &= 0,6159 \end{aligned}$$

Ejercicios Asterix

1. La molécula de oxígeno (O_2) es paramagnética. En estado gaseoso y a $T = 293$ K su susceptibilidad magnética es $\chi = 3,449 \times 10^{-3}$ por mol, en unidades cgs. La relación entre la susceptibilidad macroscópica y el momento dipolar magnético permanente μ_0 de cada molécula puede estimarse (para campos débiles, es decir tales que $\mu_0 B \ll kT$) a partir de:

$$\chi = \frac{\alpha n \mu_0^2}{kT}$$

donde α es una constante del orden de 1, n es el número de Avogadro y $k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ergK}^{-1}$, es la constante de Boltzmann.

- a) Estime el valor del momento dipolar magnético de la molécula de O_2 . (Para efectuar dicha estimación requerirá algunos de los datos que figuran en el punto b))
- b) El isótopo $A = 16$ de O_2 es un núcleo par-par y, por lo tanto, no tiene momento dipolar magnético. El isótopo $A = 17$ tiene abundancia natural 0,037 %, tiene espín no nulo y momento magnético $g_0 \mu_N$ donde μ_N es el magnetón nuclear, relacionado con el magnetón de Bohr μ_B mediante el cociente de las masas del protón y el electrón, $\mu_N = \beta m_e / M_p$. El factor giromagnético del ^{17}O es $g_0 = -0,76$ En unidades atómicas $\beta = 3,8 \times 10^{-3}$ y en unidades cgs $\beta = 0,922 \times 10^{-20}$ (ues.cm). De acuerdo al resultado de a) y estos datos, determine si el magnetismo del O_2 es de origen nuclear o electrónico.
- c) A continuación se dan los datos de un cálculo RHF de capa cerrada para la molécula de O_2^{++} con 14 electrones (z es el eje internuclear).
 - 1) Analice en qué orbitales debe ubicar los dos electrones adicionales para formar el estado unideterminantal $|\Psi_0\rangle$ de menor energía para la molécula de O_2 con sus 16 electrones.
 - 2) ¿Cuánto vale el momento dipolar magnético de la molécula de O_2 en ese estado? Comparar con b).

Molecular Orbital Coefficients

				1	2	3	4	5
				(SGU)--O	(SGG)--O	(SGG)--O	(SGU)--O	(SGG)--O
EIGENVALUES --				-21.96877	-21.96868	-2.75167	-2.08231	-1.70982
1	1	O	1S	0.70336	0.70398	-0.16270	-0.18778	-0.07758
2			2S	0.01795	0.01156	0.54730	0.80063	0.37288
3			2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5			2PZ	-0.00542	-0.00035	-0.21755	0.11766	0.60038
6	2	O	1S	-0.70336	0.70398	-0.16270	0.18778	-0.07758
7			2S	-0.01795	0.01156	0.54730	-0.80063	0.37288
8			2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
9			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
10			2PZ	-0.00542	0.00035	0.21755	0.11766	-0.60038

				6	7	8	9	10
				(PIU)--O	(PIU)--O	(PIG)--V	(PIG)--V	(SGU)--V
EIGENVALUES --				-1.66681	-1.66681	-0.98011	-0.98011	-0.53112
1	1	O	1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.08620
2			2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.54956
3			2PX	0.65863	0.00000	0.76816	0.00000	0.00000
4			2PY	0.00000	0.65863	0.00000	0.76816	0.00000
5			2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.95125
6	2	O	1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.08620
7			2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.54956
8			2PX	0.65863	0.00000	-0.76816	0.00000	0.00000
9			2PY	0.00000	0.65863	0.00000	-0.76816	0.00000
10			2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.95125

Integrales bielectrónicas en la base molecular:

tipo <aa|aa> = J_{aa}

<8 8|8 8> = <9 9|9 9> = 0.593187965

<10 10 |10 10> = 0.740876798

tipo <ab|ab> = J_{ab}

<8 9|8 9> = 0.548715273

<8 10|8 10> = <9 10|9 10> = 0.607744325

tipo <aa|bb>=<ab|ba>= K_{ab}

<8 8|9 9> = 0.025030126

<8 8|10 10> = <9 9|10 10> = 0.0222363459