

Guía - Moléculas

1 Campo Medio: Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock es un método de campo medio, que no considera la correlación entre las partículas. Este método se usa cotidianamente para resolver aproximadamente la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos en átomos, moléculas, sólidos y física nuclear (Hartree-Fock-Bogoliubov). Es de los métodos más sencillos posibles y, sin embargo, podemos obtener resultados cualitativos y cuantitativos muy sorprendentes.

1.1 Variando la cantidad de partículas.

- a. Potencial de ionización: Considere un estado de Hartree-Fock $|\Psi_0^N\rangle$ al cual se le retira un electrón del spin-orbital χ_a , de modo que queda el estado $|\Psi_0^{N-1}\rangle$:

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

Demuestre que la energía necesaria para este proceso es:

$$IP = \Delta E = E_0^{N-1} - E_0^N = -I_a - \sum_{b \in \text{ocup}} J_{ab} - K_{ab} = -\varepsilon_a$$

- b. Doble ionización: Muestre, análogamente al ejercicio anterior, que la energía requerida para retirar dos electrones (uno del spin-orbital χ_a y otro del spin-orbital χ_b) para obtener el determinante $|\Psi_0^{N-2}\rangle$ es:

$$\Delta E = E_0^{N-2} - E_0^N = -\varepsilon_a - \varepsilon_b + J_{ab} - K_{ab}$$

- c. Afinidad electrónica: Finalmente, muestre que la diferencia de energías al agregar un electrón en el orbital χ_v es

$$EA = E_0^{N+1} - E_0^N = -I_v - \sum_{b \in \text{ocup}} J_{vb} - K_{vb} = -\varepsilon_v$$

Estos resultados se conocen como resultados de *orbitales congelados*. ¿Por qué reciben este nombre?

1.2 Molécula de H₂ en base mínima.

- Escriba los orbitales atómicos que forman parte de la base molecular mínima
- A partir de los orbitales atómicos, encuentre los orbitales moleculares que respeten la simetría de la molécula
- Encuentre los elementos de matriz del operador de Fock en esta base
- ¿Cuál es el estado fundamental de Hartree-Fock de la molécula?

Integral	Valor
I_{11}	-1.2528
I_{22}	-0.4756
J_{11}	0.6476
J_{12}	0.6636
J_{22}	0.6975
K_{12}	0.1813

1.3 Molécula de H₂: más allá de la base mínima.

Suponga ahora que agregamos una función tipo p_z a cada uno de los hidrógenos (con z el eje internuclear)

- Escriba los orbitales atómicos que forman parte de la base molecular mínima
- ¿Cuáles de estos orbitales se pueden combinar tal que los orbitales moleculares tengan la simetría de la molécula? Escriba los orbitales moleculares resultantes (genéricos, con coeficientes a determinar).
- ¿Cómo determinaríamos esos *coeficientes* que mencionamos en el punto anterior?

1.4 Molécula de O₂: Evitando las desventajas de RHF.

La molécula de oxígeno presenta magnetismo electrónico de spin. Pero el método de Hartree-Fock que conocemos, de *capa cerrada*, tiene tantos electrones spin up como spin down, de modo que el spin total siempre va a ser 0. Para poder encontrar un estado con spin total distinto de cero, vamos a considerar a la molécula de O₂²⁺, y veremos de qué forma agregar los dos electrones necesarios para hacer a la molécula neutra. En la tabla están los datos de un cálculo de Hartree-Fock restringido de capa cerrada para la molécula de O₂ con 14 electrones (z es el

eje internuclear) para los orbitales vacantes. Esta tabla muestra los coeficientes de cada orbital molecular en función de los orbitales atómicos.

- Explique, intuitivamente, por qué es probable que los dos electrones restantes acoplen a $S_T = 1$ y no a $S_T = 0$.
- Demuestre que el spin total de la molécula de O_2 es $S_T = 1$.
- ¿Cuál es la energía del estado fundamental de la molécula de O_2 ?

		8	9	10
Átomo	Orbital			
01	1s	0.00000	0.00000	0.08620
01	2s	0.00000	0.00000	-0.54956
01	2px	0.76816	0.00000	0.00000
01	2py	0.00000	0.76816	0.00000
01	2pz	0.00000	0.00000	0.95125
02	1s	0.00000	0.00000	-0.08620
02	2s	0.00000	0.00000	0.54956
02	2px	-0.76816	0.00000	0.00000
02	2py	0.00000	-0.76816	0.00000
02	2pz	0.00000	0.00000	0.95125
	Integral	Valor		
	$\langle 88 88 \rangle$	0.593188		
	$\langle 99 99 \rangle$	0.593188		
	$\langle 10\ 10 10\ 10 \rangle$	0.740877	Orb Mol	Energía
	$\langle 89 89 \rangle$	0.548715	8	-0.98011
	$\langle 8\ 10 8\ 10 \rangle$	0.607744	9	-0.98011
	$\langle 9\ 10 9\ 10 \rangle$	0.607744	10	-0.53112
	$\langle 88 99 \rangle$	0.025030		
	$\langle 88 10\ 10 \rangle$	0.022236		
	$\langle 99 10\ 10 \rangle$	0.022236		

1.5 Molécula de C_2^{2+} : Ionización.

A partir del cálculo de Hartree-Fock de la molécula de carbono C_2 queremos obtener algunas propiedades de la molécula de C_2^{2+} , **considerando que sólo podemos ionizar electrones de**

los últimos 3 orbitales ocupados. En la tabla están los datos de un cálculo de Hartree-Fock de la molécula de C_2 para los orbitales de interés, que muestra los coeficientes de cada orbital molecular en función de los orbitales atómicos.

- Halle todos los posibles estados monodeterminantales de la molécula de C_2^{2+}
- ¿Tienen el spin bien definido? Para los que no lo tengan, adáptelos en spin.
- En función de las integrales de uno y dos cuerpos entre los orbitales moleculares, halle la energía de cada estado. ¿Hay alguna degeneración? ¿Se puede obtener el mismo resultado haciendo “menos cuentas”?

		4	5	6
Átomo	Orbital			
C1	1s	-0.18179	0.00000	0.00000
C1	2s	0.74827	0.00000	0.00000
C1	2px	0.00000	0.62359	0.00000
C1	2py	0.00000	0.00000	0.62359
C1	2pz	0.26272	0.00000	0.00000
C2	1s	0.18179	0.00000	0.00000
C2	2s	-0.74827	0.00000	0.00000
C2	2px	0.00000	0.62359	0.00000
C2	2py	0.00000	0.00000	0.62359
C2	2pz	0.26272	0.00000	0.00000

1.6 Molécula de BH_2^{2-} : Afinidad.

A partir del cálculo de Hartree-Fock de la molécula de carbono BH queremos obtener algunas propiedades de la molécula de BH^{2-} , **considerando que sólo podemos ocupar los primeros 3 orbitales vacantes.** En la tabla están los datos de un cálculo de Hartree-Fock de la molécula de BH ($E^{HF} = -24.752968$) para los orbitales de interés, que muestra los coeficientes de cada orbital molecular en función de los orbitales atómicos.

- ¿Hay algo diferente entre los coeficientes de esta tabla y de los anteriores?
- Halle todos los posibles estados monodeterminantales de la molécula de BH^{2-}
- ¿Tienen el spin bien definido? Para los que no lo tengan, adáptelos en spin.

- d. Halle la energía de cada estado. ¿Se puede obtener el mismo resultado haciendo “menos cuentas”?
- e. ¿Cuál es la degeneración del estado fundamental?

		4	5	6
Átomo	Orbital			
B	1s	0.00000	0.00000	0.13425
B	2s	0.00000	0.00000	-0.73904
B	2px	1.00000	0.00000	0.00000
B	2py	0.00000	1.00000	0.00000
B	2pz	0.00000	0.00000	1.01650
H	1s	0.00000	0.00000	1.18806
Integral	Valor			
$\langle 44 44 \rangle$	0.586773			
$\langle 55 55 \rangle$	0.586773			
$\langle 46 46 \rangle$	0.475651	Orb	Mol	Energía
$\langle 56 56 \rangle$	0.475651		4	0.27013
$\langle 44 66 \rangle$	0.032794		5	0.27013
$\langle 55 66 \rangle$	0.032794		6	0.71921
$\langle 66 66 \rangle$	0.613023			
$\langle 45 45 \rangle$	0.523513			
$\langle 44 55 \rangle$	0.031630			

2 Correlación: Interacción de Configuraciones

2.1 Molécula de H₂ en base mínima.

- Escriba todos los determinantes de Slater de dos electrones con paridad definida.
- Adapte en spin los estados obtenidos.
- Estudie cuántos bloques se forman en la matriz de CI
- Encuentre el bloque de la matriz de CI asociado al estado fundamental de Hartree-Fock.
- Diagonalice la matriz de CI. ¿Esto es una solución exacta del problema? ¿En qué se diferencia de Hartree-Fock?

2.2 Molécula de H₂: más allá de la base mínima.

Suponga ahora que agregamos una función tipo p_z a cada uno de los hidrógenos (con z el eje internuclear)

- Escriba todos los determinantes de Slater de dos electrones con paridad definida.
- Adapte en spin los estados obtenidos.
- Estudie cuántos bloques se forman en la matriz de CI
- Encuentre el bloque de la matriz de CI asociado al estado fundamental de Hartree-Fock.
- Diagonalice la matriz de CI.

2.3 Molécula de HeH⁺ en base mínima.

Luego de hacer un cálculo de Hartree-Fock (las integrales utilizadas se observan en la tabla) sobre la molécula de HeH⁺, se obtienen los siguientes orbitales moleculares:

$$|1\rangle = 0.91 \phi_{1s \text{ He}} + 0.1584 \phi_{1s \text{ H}}$$

$$|2\rangle = -0.8324 \phi_{1s \text{ He}} + 1.2156 \phi_{1s \text{ H}}$$

- Adapte en spin los estados obtenidos.
- Estudie cuántos bloques se forman en la matriz de CI
- Encuentre el bloque de la matriz de CI asociado al estado fundamental de Hartree-Fock.
- Diagonalice la matriz de CI.

2.4 Molécula de HeH⁺ en base mínima.

Luego de hacer un cálculo de Hartree-Fock (las integrales utilizadas se observan en la tabla) sobre la molécula de HeH⁺, se obtienen los siguientes orbitales moleculares:

$$|1\rangle = 0.91 \phi_{1s \text{ He}} + 0.1584 \phi_{1s \text{ H}}$$

$$|2\rangle = -0.8324 \phi_{1s \text{ He}} + 1.2156 \phi_{1s \text{ H}}$$

- Adapte en spin los estados obtenidos.
- Estudie cuántos bloques se forman en la matriz de CI

- c. Encuentre el bloque de la matriz de CI asociado al estado fundamental de Hartree-Fock.
- d. Diagonalice la matriz de CI.

Integral	Valor
I_{11}	-2.6158
I_{12}	0.1954
I_{22}	-1.3154
$\langle 1\ 1 1\ 1\rangle$	0.9596
$\langle 1\ 1 2\ 1\rangle$	-0.1954
$\langle 1\ 2 1\ 2\rangle$	0.6063
$\langle 2\ 2 1\ 1\rangle$	0.1261
$\langle 2\ 2 2\ 1\rangle$	-0.0045
$\langle 2\ 2 2\ 2\rangle$	0.6159

2.5 Molécula X_2 con 4 electrones.

Suponga una molécula de X_2 con 4 electrones (no necesariamente neutra) sobre la que realizó un cálculo de Hartree-Fock. De este cálculo obtuvo 3 orbitales moleculares, cumpliéndose $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$ y con los orbitales 1 y 2 de paridad positiva, mientras que el orbital 3 es de paridad negativa.

- a. ¿Qué estados, en el espacio de muchos cuerpos, son disponibles para estos 4 electrones?
¿Cuál de ellos es el estado fundamental de Hartree-Fock de la molécula?
- b. Adapte en spin los estados obtenidos.
- c. Estudie cuántos bloques se forman en la matriz de CI
- d. Encuentre el bloque de la matriz de CI asociado al estado fundamental de Hartree-Fock.
- e. Diagonalice la matriz de CI.

2.6 Molécula X_2 con 2 electrones.

Suponga una molécula de X_2 con 2 electrones (no necesariamente neutra) sobre la que realizó un cálculo de Hartree-Fock. De este cálculo obtuvo 3 orbitales moleculares, cumpliéndose $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$ y con los orbitales 1 y 3 de paridad positiva, mientras que el orbital 2 es de paridad negativa.

- a. ¿Qué estados, en el espacio de muchos cuerpos, son disponibles para estos 2 electrones?
¿Cuál de ellos es el estado fundamental de Hartree-Fock de la molécula?

- b. Adapte en spin los estados obtenidos.
- c. Estudie cuántos bloques se forman en la matriz de CI
- d. Encuentre el bloque de la matriz de CI asociado al estado fundamental de Hartree-Fock.
- e. Diagonalice la matriz de CI.