

Serie 3

Aproximación de Hartree-Fock

1. Mostrar que el elemento de matriz del operador de Fock se escribe de la siguiente forma:

$$f_{ij} \equiv \langle \chi_i | \mathbf{f} | \chi_j \rangle = \langle i | \mathbf{h} | j \rangle + \sum_b \langle ib || jb \rangle$$

2. Mostrar que la primera variación de la energía de Hartree-Fock respecto a los spin orbitales es:

$$\delta E_o = \sum_a \langle \delta \chi_a | \mathbf{h} | \chi_a \rangle + \sum_a \sum_b \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \sum_a \sum_b \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle + c. c.$$

3. Utilizando el resultado del Problema 1, mostrar que el operador de Fock es hermítico.

4. Mostrar que la expresión para las energías orbitales en términos de los spin-orbitales se pueden convertir para un sistema de capa cerrada a:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_b^n (2J_{bi} - K_{bi})$$

donde n es el número de orbitales ocupados ($n = N/2$, con N el número de electrones en el sistema).

5. a) La energía del estado fundamental de Hartree-Fock para un sistema de N electrones es $E_o^N = \langle \Psi_o^N | \mathbf{H} | \Psi_o^N \rangle$. Considerando un estado ionizado del sistema, en el

cual un electrón ha sido sacado del spin-orbital χ_a , con energía $E_a^{N-1} = \langle \Psi_a^{N-1} | \mathbf{H} | \Psi_a^{N-1} \rangle$ donde $|\Psi_a^{N-1}\rangle$ es un determinante con todos los spin-orbitales ocupados menos el χ_a ,

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

Demostrar, usando las reglas, que la energía necesaria para este proceso de ionización es:

$$E_o^N - E_a^{N-1} = \langle a | \mathbf{h} | a \rangle + \sum_b^N \langle ab || ab \rangle$$

b) Mostrar que la afinidad electrónica EA – energía necesaria para adquirir o capturar un electrón – es,

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

6. Mostrar que la energía requerida para remover un electrón del spin-orbital $|\chi_c\rangle$ y otro del $|\chi_d\rangle$ para producir un estado con función determinantal $|\Psi_{cd}^{N-2}\rangle$ es:

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

7. Utilizar la expansión de un determinante de Slater y el Hamiltoniano $\mathbf{H}_o = \sum_i \mathbf{f}(i)$ que conmuta con cualquier operador de permutación entre electrones, para mostrar que $|\Psi_o\rangle$ es autofunción de \mathbf{H}_o con autovalor $E_o = \sum_a \varepsilon_a$.

8. Teniendo en cuenta la expresión del potencial exacto de interacción referido al de Hartree-Fock \mathbf{V} según:

$$\mathbf{V} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i)$$

donde $v^{HF}(i) = \sum_b J_b(i) - K_b(i)$ y las reglas para la evaluación de elementos de matriz, para demostrar explícitamente que

$$\langle \Psi_o | \mathbf{V} | \Psi_o \rangle = -\frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle$$

9. Demostrar que: $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{I}$, donde \mathbf{C} representa la matriz de coeficientes de los orbitales moleculares (MO) en términos de la base atómica (AO), \mathbf{S} la matriz de overlap entre funciones de los AOs y \mathbf{I} la matriz identidad.

10. Utilizando el resultado anterior demostrar que: $\mathbf{P} \mathbf{S} \mathbf{P} = 2 \mathbf{P}$ y $(\mathbf{P} \mathbf{S})^2 = 2 \mathbf{P} \mathbf{S}$.

11. Mostrar que en términos de los orbitales atómicos (AO) vale:

$$\mathbf{f}(\vec{r}_1) = \mathbf{h}(\vec{r}_1) + \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\sigma \mathbf{P}_{\lambda\sigma} \left[\int d\vec{r}_2 \phi_\sigma^*(\vec{r}_2) (2 - P_{12}) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(\vec{r}_2) \right]$$

12. Mostrar que la matriz densidad \mathbf{D} asociada a la base simetricamente ortogonalizada es $\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2}$; donde \mathbf{P} es la matriz de cargas y ordenes de ligadura y es duodempotente: $\mathbf{A}^2 = 2 \mathbf{A}$ en la métrica ortogonalizada. Probar esto último.

13. Mostrar que

$$\phi_{1s}^g(\zeta, \vec{r} - \vec{R}_A) \phi_{1s}^g(\xi, \vec{r} - \vec{R}_B) = K_{AB} \phi_{1s}^g(\vartheta, \vec{r} - \vec{R}_P)$$

donde

$$K_{AB} = \left[\frac{2\zeta\xi}{\pi(\zeta + \xi)} \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{\zeta\xi}{\zeta + \xi} |\vec{R}_A - \vec{R}_B|^2\right)$$

y

$$\vartheta = \zeta + \xi; \quad \vec{R}_P = \frac{\zeta \vec{R}_A + \xi \vec{R}_B}{\zeta + \xi}$$

Lo cual significa que el producto de dos funciones gaussianas es otra función gaussiana centrada entre ambas.

14. Cálculo autoconsistente (SCF): Mediante el uso de las integrales de uno y dos centros que se muestran más abajo, llevar a cabo un cálculo SCF para el estado fundamental $1\sigma^2$ del sistema HeH^+ . Para ello utilice la expansión de los orbitales moleculares $\{\chi_k\}$ como combinación lineal de orbitales atómicos $\{\phi_\mu\}$. La distancia internuclear para ese estado es $R = 1.4 \text{ a.u.}$, los exponentes orbitales de Slater $1s$ del He y H son 1.6875 y 1.0 respectivamente. Las integrales requeridas para el cálculo son:

$$\begin{aligned} S_{11} = S_{22} = 1.0 & & S_{12} = 0.5784 \\ h_{11} = -2.6442 & & h_{22} = -1.7201 & & h_{12} = -1.5113 & & (h_{ij} = \langle i|\mathbf{h}|j \rangle) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle 11|11 \rangle = 1.0547 & & \langle 11|21 \rangle = 0.4744 & & \langle 12|12 \rangle = 0.5664 \\ \langle 22|11 \rangle = 0.2469 & & \langle 22|21 \rangle = 0.3504 & & \langle 22|22 \rangle = 0.6250 \end{aligned}$$

donde el índice 1 se refiere a $1s_{He}$ y el 2 al $1s_H$. Como elección inicial para los MO ocupado, utilizar $\chi_1 = 1s_{He}$. Luego seguir los siguientes pasos pensando el porque de cada uno de ellos:

- Con esta elección inicial del MO ocupado, construir una matriz de Fock;
- Resolver la ecuación de autovalores para obtener las energías orbitales y un MO ocupado mejorado. Tener en cuenta que la condición de normalización es $\langle \chi_1|\chi_1 \rangle = 1$.
- Determinar en cada etapa la energía total en esta etapa del procedimiento iterativo;
- Utilizar el MO mejorado del ciclo anterior para construir la nueva matriz de Fock para el nuevo ciclo. Realizar todo el procedimiento otra vez con esta nueva matriz. Calcular la variación de la energía total y la desviación cuadrática media de la matriz \mathbf{P} o \mathbf{D} según este realizando el procedimiento en base no ortogonal u ortogonal, respectivamente.
- Continuar hasta alcanzar la convergencia según el criterio para la variación de la energía y la matriz densidad.

Los resultados finales convergidos son:

$$\chi_1 = 0.9 1s_{He} + 0.1584 1s_H \quad \chi_2 = -0.8324 1s_{He} + 1.2156 1s_H$$

Están normalizados? En caso contrario, hacerlo.

Finalmente calcular utilizando las integrales de uno y dos centros, en la base de orbitales moleculares, cuyo resultado es:

$$\begin{array}{lll} \langle 1|\mathbf{h}|1 \rangle = -2.6158 & \langle 1|\mathbf{h}|2 \rangle = 0.1954 & \langle 2|\mathbf{h}|2 \rangle = -1.3154 \\ \langle 11|11 \rangle = 0.9596 & \langle 11|21 \rangle = -0.1954 & \langle 12|12 \rangle = 0.6063 \\ \langle 12|21 \rangle = 0.1261 & \langle 22|21 \rangle = -0.0045 & \langle 22|22 \rangle = 0.6159 \end{array}$$

y que los valores convergidos de las energías orbitales son

$$\varepsilon_1 = -1.6562 \quad \varepsilon_2 = -0.2289$$