

# 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.

### Enunciado

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

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

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  $\chi_a$  y otro del spin-orbital  $\chi_b$ ) 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  $\chi_v$  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?

## Resolución

- a. Por comodidad, etiquetamos los orbitales con números naturales, y reordenamos la numeración de modo tal que el orbital  $\chi_a$  sea el orbital  $N$ . Podemos entonces reescribir la energía del estado original de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 {}^N E_0 &= \sum_{i \in \text{ocu}} I_i + \frac{1}{2} \sum_{i \in \text{ocup}} \sum_{j \in \text{ocu}, j \neq i} J_{ij} - K_{ij} \\
 &= \sum_{i \leq N} I_i + \frac{1}{2} \sum_{i \leq N} \sum_{j \leq N, j \neq i} J_{ij} - K_{ij} \\
 &= \sum_{i \leq (N-1)} I_i + I_N + \frac{1}{2} \sum_{i \leq (N-1)} \sum_{j \leq N, j \neq i} J_{ij} - K_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{j \leq N, j \neq N} J_{Nj} - K_{Nj} \\
 &= \sum_{i \leq (N-1)} I_i + I_N + \frac{1}{2} \sum_{i \leq (N-1)} \sum_{j \leq (N-1), j \neq i} J_{ij} - K_{ij} + \sum_{j \leq (N-1)} J_{Nj} - K_{Nj} \\
 &= \underbrace{\sum_{i \leq (N-1)} I_i + \frac{1}{2} \sum_{i \leq (N-1)} \sum_{j \leq (N-1), j \neq i} J_{ij} - K_{ij}}_{N-1 E_0} + \underbrace{I_N + \sum_{j \leq (N-1)} J_{Nj} - K_{Nj}}_{\varepsilon_N}
 \end{aligned}$$

Entonces,

$${}^{N-1} E_0 - {}^N E_0 = -\varepsilon_N$$

- b. Igual que antes, ahora llevamos los dos orbitales de modo tal que  $\chi_a$  sea  $N$  y  $\chi_b$  sea  $N-1$ .

$$\begin{aligned}
 {}^N E_0 &= \sum_{i \leq (N-2)} I_i + I_N + I_{N-1} + \frac{1}{2} \sum_{i \leq (N-2)} \sum_{j \leq (N-2), j \neq i} J_{ij} - K_{ij} + \sum_{j \leq (N-1)} J_{Nj} - K_{Nj} \\
 &\quad + \sum_{j \leq (N-2)} J_{N-1,j} - K_{N-1,j} \\
 &= \underbrace{\sum_{i \leq (N-2)} I_i + \frac{1}{2} \sum_{i \leq (N-2)} \sum_{j \leq (N-2), j \neq i} J_{ij} - K_{ij}}_{N-2 E_0} \\
 &\quad + \underbrace{I_N + \sum_{j \leq (N-1)} J_{Nj} - K_{Nj}}_{\varepsilon_N} \\
 &\quad + \underbrace{I_{N-1} + \sum_{j \leq (N-2)} J_{N-1,j} - K_{N-1,j}}_{\varepsilon_N - (J_{N,N-1} - K_{N,N-1})}
 \end{aligned}$$

Entonces,

$${}^{N-2} E_0 - {}^N E_0 = -\varepsilon_N - \varepsilon_{N-1} + J_{N,N-1} - K_{N,N-1}$$

c. Idénticamente al potencial de ionización,

$$\begin{aligned}
 {}^N E_0 &= \sum_{i \in \text{ocu}} I_i + \frac{1}{2} \sum_{i \in \text{ocup}} \sum_{j \in \text{ocu}, j \neq i} J_{ij} - K_{ij} \\
 {}^N E_0 &= \underbrace{\sum_{i \leq N} I_i + \frac{1}{2} \sum_{i \leq N} \sum_{j \leq N, j \neq i} J_{ij} - K_{ij}}_{{}^{N+1} E_0} + \left( I_{N+1} + \sum_{j \leq N} J_{N+1,j} - K_{N+1,j} \right) - \\
 &\quad - \left( I_{N+1} + \sum_{j \leq N} J_{N+1,j} - K_{N+1,j} \right) \\
 {}^N E_0 &= {}^{N+1} E_0 - \left( I_{N+1} + \sum_{j \leq N} J_{N+1,j} - K_{N+1,j} \right)
 \end{aligned}$$

Entonces,

$${}^N E_0 - {}^{N+1} E_0 = -\varepsilon_{N+1}$$

## 1.2 Molécula de H<sub>2</sub> en base mínima.

### Enunciado

- 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
$h_{11}$	-1.2528
$h_{22}$	-0.4756
$j_{11}$	0.6476
$j_{12}$	0.6636
$j_{22}$	0.6975
$k_{12}$	0.1813

## Resolución

- a. Como el átomo de hidrógeno tiene un electrón, la configuración electrónica es  $1s$ . La base mínima es aquella que alcance para describir a cada átomo de la molécula por separado:

$$B_{\text{at}} = \{|1s_{\text{H}_1} \uparrow\rangle, |1s_{\text{H}_1} \downarrow\rangle, |1s_{\text{H}_2} \uparrow\rangle, |1s_{\text{H}_2} \downarrow\rangle\}$$

- b. Describiremos a esta molécula con  $z$  como el eje internuclear, y el origen de coordenadas en el centro de masa del sistema. De esta manera, hay una simetría de paridad en el eje  $z$ . Encontrar los orbitales que respetan esta simetría es, esencialmente, encontrar la base que diagonaliza al operador paridad  $\hat{\Pi}$ . En este caso es bastante fácil ver cómo actúa  $\hat{\Pi}$  sobre los orbitales espaciales, simplemente los cambia ( $\hat{\Pi}$  no afecta al spin):

$$\hat{\Pi}|1s_{\text{H}_1}\rangle = |1s_{\text{H}_2}\rangle \quad (1)$$

$$\hat{\Pi}|1s_{\text{H}_2}\rangle = |1s_{\text{H}_1}\rangle \quad (2)$$

De aquí se desprende que los orbitales *espaciales* que diagonalizan a  $\hat{\Pi}$  son:

$$|1\rangle = \mathcal{N}_1|1s_{\text{H}_1}\rangle + |1s_{\text{H}_2}\rangle$$

$$|2\rangle = \mathcal{N}_2|1s_{\text{H}_1}\rangle - |1s_{\text{H}_2}\rangle$$

donde  $\mathcal{N}_1$  y  $\mathcal{N}_2$  son constantes de normalización (que no son simplemente  $1/\sqrt{2}$  porque los orbitales atómicos no son ortogonales):

$$\mathcal{N}_1 = (2 + \langle 1s_{\text{H}_1} | 1s_{\text{H}_2} \rangle)^{1/2}$$

$$\mathcal{N}_2 = (2 - \langle 1s_{\text{H}_1} | 1s_{\text{H}_2} \rangle)^{1/2}$$

- c. Para escribir el operador de Fock, necesitamos empezar con un *ansatz*. Proponemos como solución a este estado:  $|1 \uparrow, 1 \downarrow\rangle$ . El operador de Fock entonces queda:

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{J}_{1\uparrow} + \hat{J}_{1\downarrow} - (\hat{K}_{1\uparrow} + \hat{K}_{1\downarrow})$$

Como el operador de Fock conmuta con el operador paridad,  $\langle 1 | \hat{f} | 2 \rangle$ , la matriz queda diagonal:

$$F_{i,j} = \begin{pmatrix} f_{1\uparrow 1\uparrow} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & f_{1\downarrow 1\downarrow} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_{2\uparrow 2\uparrow} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f_{2\downarrow 2\downarrow} \end{pmatrix}$$

y cada elemento:

$$f_{1\uparrow 1\uparrow} = I_{1\uparrow} + J_{1\uparrow 1\uparrow} - K_{1\uparrow 1\uparrow} + J_{1\downarrow 1\uparrow} - K_{1\downarrow 1\uparrow}$$

$$f_{1\downarrow 1\downarrow} = I_{1\downarrow} + J_{1\uparrow 1\downarrow} - K_{1\uparrow 1\downarrow} + J_{1\downarrow 1\downarrow} - K_{1\downarrow 1\downarrow}$$

$$f_{2\uparrow 2\uparrow} = I_{2\uparrow} + J_{1\uparrow 2\uparrow} - K_{1\uparrow 2\uparrow} + J_{1\downarrow 2\uparrow} - K_{1\downarrow 2\uparrow}$$

$$f_{2\downarrow 2\downarrow} = I_{2\downarrow} + J_{1\uparrow 2\downarrow} - K_{1\uparrow 2\downarrow} + J_{1\downarrow 2\downarrow} - K_{1\downarrow 2\downarrow}$$

Si integramos en spin, obtenemos finalmente:

$$f_{1\uparrow 1\uparrow} = f_{1\downarrow 1\downarrow} = I_1 + J_{11}$$

$$f_{2\uparrow 2\uparrow} = f_{2\downarrow 2\downarrow} = I_2 + 2 J_{12} - K_{12}$$

- d. Como la matriz queda diagonalizada, sólo hay que elegir los dos orbitales de menor energía. En este caso, los orbitales  $1 \uparrow$  y  $1 \downarrow$ , ambos con la misma energía:

$$E(1 \uparrow) = E(1 \downarrow) = -0.5782$$

y la energía de Hartree-Fock del sistema es:

$$E_{\text{HF}} = 2 I_1 + J_{11} = -1.831$$

*Nota:* en este problema comenzamos con un *ansatz* muy particular, que no explora toda la superficie de estados disponibles. Para asegurar que esto sea realmente la solución de Hartree-Fock, habría que probar de alguna otra manera todos los otros estados.

### 1.3 Molécula de $\text{H}_2$ : más allá de la base mínima.

#### Enunciado

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 determinaría esos *coeficientes* que mencionamos en el punto anterior?

## Resolución

- Ahora la base atómica, al agregarle el orbital  $p_z$ , es

$$B_{\text{at}} = \{|1s_{\text{H}_1} \uparrow\rangle, |1s_{\text{H}_1} \downarrow\rangle, |1s_{\text{H}_2} \uparrow\rangle, |1s_{\text{H}_2} \downarrow\rangle, |2p_{z\text{H}_1} \uparrow\rangle, |2p_{z\text{H}_1} \downarrow\rangle, |2p_{z\text{H}_2} \uparrow\rangle, |2p_{z\text{H}_2} \downarrow\rangle\}$$

- Igual que antes, ponemos el eje  $z$  en el eje internuclear y elegimos el centro de masa como el centro del sistema. Analicemos cómo actúa el operador  $\hat{\Pi}$  sobre los orbitales:

$$\hat{\Pi}|1s_{\text{H}_1}\rangle = |1s_{\text{H}_1}\rangle$$

$$\hat{\Pi}|1s_{\text{H}_2}\rangle = |1s_{\text{H}_2}\rangle$$

$$\hat{\Pi}|2p_{z\text{H}_1}\rangle = -|2p_{z\text{H}_1}\rangle$$

$$\hat{\Pi}|2p_{z\text{H}_2}\rangle = -|2p_{z\text{H}_2}\rangle$$

Ahora diagonalizamos la matriz del operador paridad (que, otra vez, es bastante sencillo, ya que queda en bloques). Los autoestados son:

$$|\text{I}\rangle = \mathcal{N}_{\text{I}}(|1s_{\text{H}_1}\rangle + |1s_{\text{H}_2}\rangle)$$

$$|\text{II}\rangle = \mathcal{N}_{\text{II}}(|1s_{\text{H}_1}\rangle - |1s_{\text{H}_2}\rangle)$$

$$|\text{III}\rangle = \mathcal{N}_{\text{III}}(|2p_{z\text{H}_1}\rangle - |2p_{z\text{H}_2}\rangle)$$

$$|\text{IV}\rangle = \mathcal{N}_{\text{IV}}(|2p_{z\text{H}_1}\rangle + |2p_{z\text{H}_2}\rangle)$$

donde  $\mathcal{N}_i$  son constantes de normalización. Los autovalores:

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}|I\rangle &= |I\rangle \\ \hat{\Pi}|II\rangle &= -|II\rangle \\ \hat{\Pi}|III\rangle &= |III\rangle \\ \hat{\Pi}|IV\rangle &= -|IV\rangle\end{aligned}$$

De este modo, como el autoestado del operador de Fock tiene que tener simetría definida, podemos formar cuatro orbitales distintos, combinando orbitales de igual simetría de paridad:

$$\begin{aligned}|\chi_1\rangle &= c_1^I|I\rangle + c_1^{II}|II\rangle \\ |\chi_2\rangle &= c_2^I|I\rangle + c_2^{II}|II\rangle \\ |\chi_3\rangle &= c_3^{III}|III\rangle + c_3^{IV}|IV\rangle \\ |\chi_4\rangle &= c_4^{III}|III\rangle + c_4^{IV}|IV\rangle\end{aligned}$$

- c. Para determinar los coeficientes es justamente que se utiliza el procedimiento de Hartree-Fock. La conclusión a la que llegamos es a que la matriz de Fock se divide en dos bloques independientes, por simetría.

## 1.4 Molécula de O<sub>2</sub>: Evitando las desventajas de RHF.

### Enunciado

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 O<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 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 O<sub>2</sub> 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.

- a. Explique, intuitivamente, por qué es probable que los dos electrones restantes acoplen a  $S_T = 1$  y no a  $S_T = 0$ .

- b. Demuestre que el spin total de la molécula de  $O_2$  es  $S_T = 1$ .
- c. ¿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
$\langle 8\ 9 8\ 9 \rangle$		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		

## Resolución

- a. A priori podemos esperar que acoplen a  $S_T = 1$ , por la ley de Hundt. En general, la ley de Hundt en este caso *pierde*, sencillamente porque las energías de *core* son muy diferentes. En este caso, vemos que las energías orbitales son parecidas (iguales, en realidad), debido a que los orbitales moleculares son completamente simétricos (recordemos que  $p_x$  y  $p_y$  son iguales, ya que hay simetría rotacional alrededor del eje internuclear). Así que no nos sorprendería que el sistema acople al estado de mayor spin total.
- b. Partimos del estado de Hartree-Fock de la molécula de  $O_2^{2+}$ ,



$$|\Psi^{\text{HF}}\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \dots, \chi_7 \uparrow, \chi_7 \downarrow\rangle$$

Son 3 orbitales distintos (6 spin orbitales) en los que podemos poner dos electrones. En total, tenemos 15 combinaciones disponibles, que son de 4 tipos distintos, que *notaremos* de la siguiente manera:

$$|\text{HF}\chi_a \uparrow \chi_b \uparrow\rangle = |\Psi^{\text{HF}}\rangle \otimes |\chi_a \uparrow \chi_b \uparrow\rangle \quad (3 \text{ estados})$$

$$|\text{HF}\chi_a \downarrow \chi_b \downarrow\rangle = |\Psi^{\text{HF}}\rangle \otimes |\chi_a \downarrow \chi_b \downarrow\rangle \quad (3 \text{ estados})$$

$$|\text{HF}\chi_a \uparrow \chi_b \downarrow\rangle = |\Psi^{\text{HF}}\rangle \otimes |\chi_a \uparrow \chi_b \downarrow\rangle \quad (6 \text{ estados})$$

$$|\text{HF}\chi_a \uparrow \chi_a \downarrow\rangle = |\Psi^{\text{HF}}\rangle \otimes |\chi_a \uparrow \chi_a \downarrow\rangle \quad (3 \text{ estados})$$

Estos 15 estados no están todavía spin adaptados (los de la forma  $|\text{HF}\chi_a \uparrow \chi_b \downarrow\rangle$ , que se adaptan en spin con la suma y la resta). Sin embargo, podemos utilizar la energía de doble ionización (que podemos calcular, sacar del Szabo, o basarnos en el ejercicio anterior) para estados monodeterminantales, y obtenemos la diferencia de energía para cada uno de ellos<sup>1</sup>:

$$\Delta E(|\text{HF}\chi_a \uparrow \chi_b \uparrow\rangle) = \varepsilon_a + \varepsilon_b + (J_{ab} - K_{ab})$$

$$\Delta E(|\text{HF}\chi_a \downarrow \chi_b \downarrow\rangle) = \varepsilon_a + \varepsilon_b + (J_{ab} - K_{ab})$$

$$\Delta E(|\text{HF}\chi_a \uparrow \chi_b \downarrow\rangle) = \varepsilon_a + \varepsilon_b$$

$$\Delta E(|\text{HF}\chi_a \uparrow \chi_a \downarrow\rangle) = 2\varepsilon_a$$

Ahora podemos crear los estados adaptados en spin:

$S_T = 1$ , **3 tripletes, 9 estados**

$$\begin{array}{ll} |\text{HF}\chi_a \uparrow \chi_b \uparrow\rangle & S_z = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\text{HF}\chi_a \uparrow \chi_b \downarrow\rangle + |\text{HF}\chi_a \downarrow \chi_b \uparrow\rangle) & S_z = 0 \\ |\text{HF}\chi_a \downarrow \chi_b \downarrow\rangle & S_z = -1 \end{array}$$

---

<sup>1</sup>El término utilizado “diferencia de energía” para este caso es, al menos, discutible

$S_T = 0$ , **6 singletes, 6 estados**

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\text{HF}\chi_a \uparrow \chi_b \downarrow\rangle - |\text{HF}\chi_a \downarrow \chi_b \uparrow\rangle) & \quad S_z = 0, 3 \text{ estados} \\ |\text{HF}\chi_a \uparrow \chi_a \downarrow\rangle & \quad S_z = 0, 3 \text{ estados} \end{aligned}$$

y combinamos con las “energías” de los estados monodeterminantales. De acuerdo a la tabla, obtenemos que los estados de menor energía son los del triplete:

$S_T = 1$

$$\begin{aligned} |\text{HF}\chi_8 \uparrow \chi_9 \uparrow\rangle & \quad S_z = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\text{HF}\chi_8 \uparrow \chi_9 \downarrow\rangle + |\text{HF}\chi_8 \downarrow \chi_9 \uparrow\rangle) & \quad S_z = 0 \\ |\text{HF}\chi_8 \downarrow \chi_8 \downarrow\rangle & \quad S_z = -1 \end{aligned}$$

## 1.5 Molécula de $\text{C}_2^{2+}$ : Ionización.

A partir del cálculo de Hartree-Fock de la molécula de carbono  $\text{C}_2$  queremos obtener algunas propiedades de la molécula de  $\text{C}_2^{2+}$ , **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  $\text{C}_2$  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  $\text{C}_2^{2+}$
- ¿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 $\text{BH}_2^{2-}$ : Afinidad.

A partir del cálculo de Hartree-Fock de la molécula de carbono BH queremos obtener algunas propiedades de la molécula de  $\text{BH}_2^{2-}$ , **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  $\text{BH}_2^{2-}$
- ¿Tienen el spin bien definido? Para los que no lo tengan, adáptelos en spin.
- Halle la energía de cada estado. ¿Se puede obtener el mismo resultado haciendo “menos cuentas”?
- ¿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 H<sub>2</sub> en base mínima.

#### Enunciado

- 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?

#### Resolución

- Recordemos que los orbitales espaciales con paridad definida, del problema anterior, son:

$$|1\rangle = \mathcal{N}_1 |1s_{H_1}\rangle + |1s_{H_2}\rangle$$

$$|2\rangle = \mathcal{N}_2 |1s_{H_1}\rangle - |1s_{H_2}\rangle$$

donde  $\mathcal{N}_1$  y  $\mathcal{N}_2$  son constantes de normalización (que no son simplemente  $1/\sqrt{2}$  porque los orbitales atómicos no son ortogonales):

$$\mathcal{N}_1 = (2 + \langle 1s_{H_1} | 1s_{H_2} \rangle)^{1/2}$$

$$\mathcal{N}_2 = (2 - \langle 1s_{H_1} | 1s_{H_2} \rangle)^{1/2}$$

Son entonces 4 spin-orbitales ( $|1 \uparrow\rangle$ ,  $|1 \downarrow\rangle$ ,  $|2 \uparrow\rangle$ ,  $|2 \downarrow\rangle$ ) los disponibles, de los cuales hay que tomar 2 para crear un determinante de Slater de dos electrones:

$$\binom{4}{2} = 6$$

$$|\Phi_1\rangle = |1 \uparrow, 1 \downarrow\rangle$$

$$|\Phi_2\rangle = |1 \uparrow, 2 \uparrow\rangle$$

$$|\Phi_3\rangle = |1 \uparrow, 2 \downarrow\rangle$$

$$|\Phi_4\rangle = |1 \downarrow, 2 \uparrow\rangle$$

$$|\Phi_5\rangle = |1 \downarrow, 2 \downarrow\rangle$$

$$|\Phi_6\rangle = |2 \uparrow, 2 \downarrow\rangle$$

La paridad es el producto de las paridades de los orbitales por separado:

$$\hat{\Pi}|\Phi_1\rangle = |\Phi_1\rangle$$

$$\hat{\Pi}|\Phi_2\rangle = -|\Phi_2\rangle$$

$$\hat{\Pi}|\Phi_3\rangle = -|\Phi_3\rangle$$

$$\hat{\Pi}|\Phi_4\rangle = -|\Phi_4\rangle$$

$$\hat{\Pi}|\Phi_5\rangle = -|\Phi_5\rangle$$

$$\hat{\Pi}|\Phi_6\rangle = |\Phi_6\rangle$$

b. Adaptamos en spin, como siempre, y obtenemos:

$$|\Psi_1\rangle = |\Phi_1\rangle$$

$$|\Psi_2\rangle = |\Phi_2\rangle$$

$$|\Psi_3\rangle = 1/\sqrt{2}(|\Phi_3\rangle + |\Phi_4\rangle)$$

$$|\Psi_4\rangle = 1/\sqrt{2}(|\Phi_3\rangle - |\Phi_4\rangle)$$

$$|\Psi_5\rangle = |\Phi_5\rangle$$

$$|\Psi_6\rangle = |\Phi_6\rangle$$

Los autovalores de  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$  son:

$$\begin{aligned}\hat{S}^2|\Psi_1\rangle &= 0|\Psi_1\rangle & \hat{S}^2|\Psi_2\rangle &= 1 \cdot (1+1)|\Psi_2\rangle \\ \hat{S}^2|\Psi_3\rangle &= 1 \cdot (1+1)|\Psi_3\rangle & \hat{S}^2|\Psi_4\rangle &= 0|\Psi_4\rangle \\ \hat{S}^2|\Psi_5\rangle &= 1 \cdot (1+1)|\Psi_5\rangle & \hat{S}^2|\Psi_6\rangle &= 0|\Psi_6\rangle\end{aligned}$$

- c. Los bloques entonces se separan por spin en 2: el bloque de  $S = 1$  ( $|\Psi_2\rangle$ ,  $|\Psi_3\rangle$  y  $|\Psi_5\rangle$ ) y el de  $S = 0$  ( $|\Psi_1\rangle$ ,  $|\Psi_4\rangle$  y  $|\Psi_6\rangle$ ). A su vez, el bloque de  $S = 0$  se separa en el bloque de paridad  $p = -1$  ( $|\Psi_1\rangle$  y  $|\Psi_6\rangle$ ) y  $p = 1$  ( $|\Psi_4\rangle$ ).
- d. El bloque asociado al fundamental es el de spin  $S = 0$  y paridad  $p = 1$ :  $|\Psi_1\rangle$  y  $|\Psi_6\rangle$

## 2.2 Molécula de $H_2$ : más allá de la base mínima.

### Enunciado

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.

### Resolución

- Recordemos que los orbitales espaciales con paridad definida, del problema anterior, son:

$$\begin{aligned}|\chi_1\rangle &= c_1^I|I\rangle + c_1^{II}|II\rangle \\ |\chi_2\rangle &= c_2^I|I\rangle + c_2^{II}|II\rangle \\ |\chi_3\rangle &= c_3^{III}|III\rangle + c_3^{IV}|IV\rangle \\ |\chi_4\rangle &= c_4^{III}|III\rangle + c_4^{IV}|IV\rangle\end{aligned}$$

donde  $c_i$  son coeficientes que salen del cálculo de Hartree-Fock.

Son entonces 8 spin-orbitales ( $|1 \uparrow\rangle, |1 \downarrow\rangle, |2 \uparrow\rangle, |2 \downarrow\rangle, |3 \uparrow\rangle, |3 \downarrow\rangle, |4 \uparrow\rangle, |4 \downarrow\rangle$ ) los disponibles, de los cuales hay que tomar 2 para crear un determinante de Slater de dos electrones:

$$\binom{8}{2} = 28$$

Aquí la cantidad de orbitales se vuelve mucho mayor, pero el procedimiento es el mismo. Las 28 combinaciones posibles ya van a tener paridad definida y, equivalentemente al cálculo anterior, podemos asociarlos para obtener los estados spin adaptados.

- b. Similar al ejercicio anterior
- c. Los bloques entonces se separan por spin en 2: el bloque de  $S = 1$  y el de  $S = 0$ . A su vez, cada bloque se separa en el bloque de paridad  $p = -1$  y  $p = 1$ .
- d. El bloque asociado al fundamental es el de spin  $S = 0$  y paridad  $p = 1$ .

## 2.3 Molécula de $\text{HeH}^+$ en base mínima.

### Enunciado

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

$$\begin{aligned}|1\rangle &= 0.91 \phi_{1s \text{ He}} + 0.1584 \phi_{1s \text{ H}} \\ |2\rangle &= -0.8324 \phi_{1s \text{ He}} + 1.2156 \phi_{1s \text{ H}}\end{aligned}$$

- a. Adapte en spin los estados obtenidos.
- b. 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
$h_{11}$	-2.6158
$h_{12}$	0.1954
$h_{22}$	-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

### Resolución

En este problema, como la molécula no es homonuclear, el hamiltoniano no conmuta con el operador paridad, de modo que los estados multielectrónicos ya no tienen que ser autoestados de paridad. El problema entonces es igual al del  $H_2$ , pero ahora, al no haber paridad, el bloque de simetría que se asocia con el fundamental son todos los estados de  $S = 0$ .

## 2.4 Molécula $X_2$ con 4 electrones.

### Enunciado

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.

- ¿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?
- 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.



## Resolución

- a. Tenemos 3 orbitales espaciales (6 spin orbitales), por lo que los estados multielectrónicos son  $\binom{6}{4} = 15$ :

$$|\Phi_1\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_2 \downarrow\rangle \quad (3)$$

$$|\Phi_2\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_3 \uparrow\rangle \quad (4)$$

$$|\Phi_3\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_3 \downarrow\rangle \quad (5)$$

$$|\Phi_4\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_3 \uparrow, \chi_3 \downarrow\rangle \quad (6)$$

$$|\Phi_5\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_2 \downarrow\rangle \quad (7)$$

$$|\Phi_6\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_2 \downarrow\rangle \quad (8)$$

$$|\Phi_7\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_2 \downarrow\rangle \quad (9)$$

$$|\Phi_8\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_3 \uparrow\rangle \quad (10)$$

$$|\Phi_9\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_3 \downarrow\rangle \quad (11)$$

$$|\Phi_{10}\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_3 \uparrow, \chi_3 \downarrow\rangle \quad (12)$$

$$|\Phi_{11}\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_2 \downarrow\rangle \quad (13)$$

$$|\Phi_{12}\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_2 \downarrow\rangle \quad (14)$$

$$|\Phi_{13}\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_2 \downarrow\rangle \quad (15)$$

$$|\Phi_{14}\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_3 \uparrow\rangle \quad (16)$$

$$|\Phi_{15}\rangle = |\chi_1 \uparrow, \chi_1 \downarrow, \chi_2 \uparrow, \chi_3 \downarrow\rangle \quad (17)$$

## 2.5 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.

- ¿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?
- 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.

e. Diagonalice la matriz de CI.