

**Estructura de la materia 3**  
**Serie 4 – Hartree-Fock Irrestringido.**  
**Cátedra: Marta Ferraro**  
**1er Cuatrimestre de 2006**

1. Usando la expresión  $f^\alpha(\mathbf{r}_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{r}_1, \omega_1) \alpha(\omega_1)$  e integrando explícitamente sobre las variables de espín, obtenga

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N_\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{N_\beta} J_a^\beta(1)$$

2. Las energías orbitales irrestringidas son

$$\epsilon_i^\alpha = \langle \chi_i^\alpha | f_i^\alpha | \chi_i^\alpha \rangle \quad \text{y} \quad \epsilon_i^\beta = \langle \chi_i^\beta | f_i^\beta | \chi_i^\beta \rangle$$

Muestre que están dadas por

$$\epsilon_i^\alpha = h_{ii}^\alpha + \sum_a^{N_\alpha} [J_{ia}^{\alpha\alpha} - K_{ia}^{\alpha\alpha}] + \sum_a^{N_\beta} J_{ia}^{\alpha\beta}$$

$$\epsilon_i^\beta = h_{ii}^\beta + \sum_a^{N_\beta} [J_{ia}^{\beta\beta} - K_{ia}^{\beta\beta}] + \sum_a^{N_\alpha} J_{ia}^{\beta\alpha}$$

3. El estado fundamental no restringido del átomo de Li es

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1^\alpha(1)\alpha(1)\psi_1^\beta(1)\beta(1)\psi_2^\alpha(1)\alpha(1)\rangle$$

Muestre que la energía de ese estado es

$$E_0 = h_{11}^\alpha + h_{11}^\beta + h_{22}^\alpha + J_{12}^{\alpha\alpha} - K_{12}^{\alpha\alpha} + J_{11}^{\alpha\beta} + J_{21}^{\alpha\beta}$$

4. Obtenga una expresión para  $E_0$  en términos de las energías orbitales y las integrales de Coulomb y de intercambio.

5. El oxígeno es paramagnético. En estado gaseoso y a  $T=293\text{K}$  su susceptibilidad magnética es  $\chi=3449 \times 10^{-6}$  por mol en unidades cgs. La relación entre la susceptibilidad macroscópica y el momento dipolar magnético permanente  $\mu_0$  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  $\alpha$  es una constante del orden de 1 y  $n$  es el número de moléculas por mol en este caso.

- a) Estime el valor del momento dipolar magnético de la molécula de  $O_2$ .
- 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  $\mu_N$  es el magnetón nuclear que se relaciona con el magnetón de Bohr  $\beta$  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).
- i) Clasifique de acuerdo con su simetría espacial a los orbitales ocupados en orden creciente de energía orbital.
- ii) 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.

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

3 symmetry adapted basis functions of AG symmetry.  
 0 symmetry adapted basis functions of B1G symmetry.  
 1 symmetry adapted basis functions of B2G symmetry.  
 1 symmetry adapted basis functions of B3G symmetry.  
 0 symmetry adapted basis functions of AU symmetry.  
 3 symmetry adapted basis functions of B1U symmetry.  
 1 symmetry adapted basis functions of B2U symmetry.  
 1 symmetry adapted basis functions of B3U symmetry.

Integrales bielectrónicas en la base molecular:

tipo <aa|bb>=<ab|ba>=K<sub>ab</sub>  
 <8 8|10 10> = 0.025030126 = <9 9|10 10>  
 <8 8|9 9> = 0.0222363459  
 tipo <aa|aa>=J<sub>aa</sub>  
 <8 8|8 8> = 0.593187965  
 <9 9|9 9> = 0.593187965  
 <10 10|10 10>= 0.740876798  
 tipo <ab|ab>=J<sub>ab</sub>  
 <8 9|8 9>= 0.548715273  
 <8 10|8 10> = 0.607744325  
 <9 10|9 10> = 0.607744325

iii) ¿Cuánto vale el momento dipolar magnético de la molécula de O<sub>2</sub> en ese estado? (Compare con **b**).

7. Usando las integrales de uno y dos electrones dadas más abajo, realice un cálculo SCF de capa cerrada para el estado fundamental **1σ<sup>2</sup>** del sistema **HeH<sup>+</sup>**.

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 **1sHe** y el índice **b** a **1sH**. Como elección inicial para el orbital molecular ocupado use **χ<sub>1</sub> = 1sHe** 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:

$$\chi_1 = 0.9 \text{ 1sHe} + 0.1584 \text{ 1sH} \quad \chi_2 = -0.8324 \text{ 1sHe} + 1.2156 \text{ 1sH}$$

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

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

que los valores convergidos de las energías orbitales son

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

8. Repita lo hecho en el problema anterior pero ahora efectuando un cálculo SCF irrestricto tomando como elección inicial para los 2 orbitales moleculares ocupados:  $\chi_1 = \text{1sHe}$  y  $\chi_2 = \overline{\text{1sH}}$  (es decir "poniendo uno en cada átomo").