

## ENERGIA DE ESTADOS MULTIELECTRONICOS

El operador hamiltoniano electrónico de cualquier sistema (átomo o molécula con N electrones) se puede escribir:

$$H = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{N_i} \right) + \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$V_{N_i}$  es el operador asociado a la atracción por el o los núcleos del electrón i.

Si se define para cada electrón un hamiltoniano de core:

$$H^c(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{N_i} \quad (2)$$

el hamiltoniano (1) se puede descomponer en:

$$H^c = \sum_{i=1} H^c(i) \quad (3)$$

que es un operador de core que tiene la forma de una suma de términos monoelectrónicos y

$$\sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

que es un operador de repulsión interelectrónica.

En un estado representado por un determinante de Slater construido a partir de N espín-orbitales  $|\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle$  el valor de la energía se calcula por:

$$E = \left\langle \left| \chi_1 \chi_2 \dots \chi_N \right| H \left| \chi_1 \chi_2 \dots \chi_N \right\rangle \right\rangle$$

---

## Operadores monoelectrónicos

Consideremos un operador monoelectrónico que se escribe como la suma de términos que actúan cada uno de ellos sobre las coordenadas de un solo electrón  $i$ :

$$A = \sum_i A(i) \quad (1)$$

Y queremos calcular la integral:

$$\langle \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n | A | \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n \rangle \quad (2)$$

Donde  $|\chi_1 \chi_2 \dots \chi_n\rangle$  representa un determinante de Slater normalizado.

Tendremos

$$\begin{aligned} & \left\langle |\chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_n(n)| \sum_i A(i) |\chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_n(n)| \right\rangle \\ &= \sum_i \langle \chi_i(i) | A(i) | \chi_i(i) \rangle = \sum_i \langle \chi_i(1) | A(1) | \chi_i(1) \rangle \quad (3) \end{aligned}$$

Esta integral se puede calcular para un electrón cualquiera (el 1).  
Tendremos pues finalmente,

$$\langle A \rangle = \langle \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n | A | \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n \rangle = \sum_i \langle \chi_i(1) | A(1) | \chi_i(1) \rangle \quad (4)$$

y para los términos no-diagonales:

$$\langle A \rangle = \langle \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n | A | \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n \rangle = \sum_i \langle \chi_k(1) | A(1) | \chi_m(1) \rangle \quad (5)$$

## **Operador bielectrónico**

Si se escribe en la forma:

$$B = \sum_i \sum_{j < i} B(i, j) \quad (5)$$

Que es el prototipo del operador de interacción entre electrones.

Tendremos:

$$\begin{aligned} & \left\langle \left| \chi_1(1) \dots \chi_i(i) \dots \chi_n(n) \left| \sum_i B(i, j) \right| \chi_1(1) \dots \chi_i(i) \dots \chi_n(n) \right| \right\rangle \\ &= \sum_i \sum_{j < i} \left[ \left\langle \chi_i(1) \chi_j(2) \left| B(1,2) \right| \chi_i(1) \chi_j(2) \right\rangle \right. \\ & \left. - \left\langle \chi_i(1) \chi_j(2) \left| B(1,2) \right| \chi_i(2) \chi_j(1) \right\rangle \right] \quad (6) \end{aligned}$$

Y se puede escribir en la forma:

$$E = \sum_{k=1}^N H_k^c + \sum_i \sum_{j < i} (J_{kl} - K_{kl})$$

donde

$$H_k^c = \langle \chi_k(1) | H^c(1) | \chi_k(1) \rangle$$

$$J_{kl} = \langle \chi_k(1) \chi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_k(1) \chi_l(2) \rangle$$

$$K_{kl} = \langle \chi_k(1) \chi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_l(1) \chi_k(2) \rangle$$

Consideramos la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})$$

con  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum n_i = N$

Las OM se expresan como

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}(\vec{r})$$

de donde

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_i n_i \sum_{\nu} c_{\nu i}^* \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}(\vec{r}) \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left[ \sum_i n_i c_{\mu i} c_{\nu i}^* \right] \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \phi_{\mu}(\vec{r}) \end{aligned}$$

que se escribe en en la forma

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \phi_{\mu}(\vec{r})$$

$P_{\mu\nu}$  son los elementos de la matriz de densidad  $[P]$ :

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{\mu i} c_{\nu i}^*$$

Se puede verificar que  $\hat{A}$  todo operador mono electrónico  $\hat{A}$

$$\langle A \rangle = [P][A]$$

donde  $[A]$  es la matriz asociada al operador  $\hat{A}$  en la base de orbitales atómicos cuyos elementos están definidos por

$$A_{\lambda\eta} = \langle \phi_{\lambda} | \hat{A} | \phi_{\eta} \rangle \quad | \quad \psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Se puede escribir  $F_{\lambda\mu} = H_{\lambda\mu}^c + \sum_{\gamma} \sum_{\eta} P_{\gamma\eta} \left[ (\lambda\mu | \gamma\eta) - \frac{1}{2} (\lambda\eta | \gamma\mu) \right]$

La constante que  $F_{\lambda\mu} = \langle \phi_{\lambda}(1) | \hat{F}(1) | \phi_{\mu}(1) \rangle$

por ortogonalización:  $\sum_{\eta} c_{\eta i} [F_{\eta\mu} - e_i S_{\eta\mu}] = 0$  (us. de Roothaan)

Solución  $\Leftrightarrow \det [F_{\mu\nu} - e_i S_{\mu\nu}] = 0$

o'  $[F][c] = [e][S][c]$

Si se utiliza una base ortogonalizada  $\{\phi'\}$  la matrices  $[F] \rightarrow [F']$

y  $[F'][c'] = [e][c']$  ↓ método: Löwdin  $[c] \rightarrow [c']$

Si los espín-orbitales corresponden a un extremo de E, una perturbación no debe modificar E. Sea la modificación:

$$\chi'_i = \chi_i + \chi_t$$

La ecuación de onda:

$$\psi' = \psi + \varepsilon_t \psi_t', \quad \text{último término es un determinante cuya columna cambió}$$

una variación de E entonces

$$\begin{aligned} \delta E &= 2\varepsilon_t \langle \psi | H | \psi_t' \rangle \\ &= \langle \chi_i(1) | H^c(1) | \chi_i(1) \rangle + \sum_i \left[ \langle \chi_i(1) \chi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_t(1) \chi_i(2) \rangle - \langle \chi_i(1) \chi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(2) \chi_i(1) \rangle \right] \end{aligned}$$

Se define el operador de Hartree-Fock:

$$F(1) = H^c(1) + \sum_i [\mathfrak{S}_i(1) - \kappa_i(1)]$$

$H^c(1)$  es el hamiltoniano del núcleo electrónico relativo a 1 electrón

$$\mathfrak{S}_i(1) = \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2)$$

Es el operador Coulombiano y

$$\kappa_i(1) \chi_t(1) = \chi_i(1) \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) d\tau_2$$

es un operador de intercambio. Las ecuaciones de Hartree-Fock se escriben:

$$F \chi_k = e_k \chi_k$$

**El método de Hartree-Fock (HF):** Se trata de una de las técnicas empleadas para obtener los orbitales con los que se construyen los detS. Su fundamento es hacer mínima la energía de un término RS optimizando los orbitales sujetos a la condición de que sean ortonormales. El resultado son las **ecuaciones de Fock**, de la forma:

$$\hat{F}_i \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad (34)$$

donde  $\varphi_i$  es un orbital y  $\epsilon_i = \langle \varphi_i | \hat{F}_i | \varphi_i \rangle$  recibe el nombre de **energía orbital**. El operador de Fock,  $\hat{F}_i$ , depende de todos los orbitales ocupados del sistema. Por ejemplo, en el caso de una capa cerrada hay un único fockiano:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (35)$$

donde  $\hat{h}$  es el operador monoeléctrico, y

$$\hat{J}_j |\varphi_i\rangle = |\varphi_i(1)\rangle \int_{\mathbf{R}^3} \varphi_j^*(2) r_{12}^{-1} \varphi_j(2) d\vec{r}_2 \quad y \quad (36)$$

$$\hat{K}_j |\varphi_i\rangle = |\varphi_j(1)\rangle \int_{\mathbf{R}^3} \varphi_j^*(2) r_{12}^{-1} \varphi_i(2) d\vec{r}_2 \quad (37)$$

son los operadores de Coulomb y cambio, respectivamente. Los valores esperados de  $\hat{J}_j$  y  $\hat{K}_j$  generan las correspondientes integrales de Coulomb y cambio:

$$\langle \varphi_i | \hat{J}_j | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle = J_{ij}, \quad (38)$$

$$\langle \varphi_i | \hat{K}_j | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle = K_{ij}. \quad (39)$$

Dado que el fockiano depende de los orbitales ocupados del sistema, el problema plantea un círculo vicioso: *necesitamos los orbitales para construir  $\hat{F}$  y necesitamos  $\hat{F}$  para obtener los orbitales*. La solución de este conflicto consiste en emplear un método iterativo:

1. Partimos de unos orbitales aproximados, que servirán de semilla.
2. Construimos  $\hat{F}$ .
3. Resolvemos las ecuaciones de Fock.
4. Comparamos los orbitales obtenidos con la semilla. Si ambos conjuntos difieren apreciablemente, tomamos la última solución como nueva semilla y volvemos al paso 2 para repetir el proceso.

Si el proceso converge, la solución obtenida se dice **autoconsistente** (SCF = *Self Consistent Field*).

Además de los orbitales, el método HF proporciona las energías orbitales, que sirven como estimación grosera de la energía necesaria para arrancar un electrón de un orbital dado. La energía total, sin embargo, **no** es suma de las energías orbitales.

Por otra parte, el método HF también se puede describir como la resolución de un problema monoeléctrico de la forma siguiente:

$$\hat{H}_{\text{eff}}\psi_j = \left\{ \hat{T}_1 - \frac{Z}{r_1} + \hat{V}_{\text{eff}}(r_1) \right\} \psi_j = \epsilon_j \psi_j, \quad (40)$$

donde  $\hat{V}_{\text{eff}}(r_1)$  es un potencial efectivo que describe el campo eléctrico promedio creado sobre un electrón por todos los electrones restantes. Esta descripción muestra que HF es un problema de campo central en átomos, y explica por qué se mantiene la descripción orbital característica del átomo hidrogenoide:

$$\psi = |n, l, m_l, m_s\rangle = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) |m_s\rangle. \quad (41)$$

Finalmente, existen otras técnicas de tipo SCF que pueden proporcionar los orbitales con los que construir detS o estados RS. Dos alternativas muy usadas son los métodos de funcional densidad (DFT) y los métodos multiconfiguracionales (MC-SCF).

## CALCULO AUTOCOHERENTE HARTREE-FOCK

Efectuar el cálculo HF completo sobre la molécula H<sub>2</sub> en la base mínima STO-3G con la ayuda de las integrales de la siguiente tabla.  $\varphi_a$  y  $\varphi_b$  son los OA de los átomos H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub>. La distancia H<sub>a</sub>-H<sub>b</sub> es de 0.75 Å.

Intégrales de recouvrement		
$S_{ij} = \langle \varphi_i(1)   \varphi_j(1) \rangle$		$S_{ab} = 0,653\ 334$
Intégrales d'énergie cinétique		
$T_{ij} = \left\langle \varphi_i(1) \left  \frac{-1}{2} \Delta_1 \right  \varphi_j(1) \right\rangle$	$T_{aa} = 0,760\ 032$	$T_{ab} = 0,231\ 039$
Intégrales d'énergie potentielle		
$V_{ij}^a = \left\langle \varphi_i(1) \left  \frac{-Z_a}{r_{1a}} \right  \varphi_j(1) \right\rangle$	$V_{aa}^a = -1,226\ 614$	$V_{ab}^a = -0,589\ 354$
$V_{ij}^b = \left\langle \varphi_i(1) \left  \frac{-Z_b}{r_{1b}} \right  \varphi_j(1) \right\rangle$	$V_{aa}^b = -0,647\ 928$	
Intégrales bi-électroniques		
$(ik   jl) = \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left  \frac{1}{r_{12}} \right  \varphi_k(1)\varphi_l(2) \right\rangle$	$(aa   aa) = 0,774\ 606$	$(aa   ab) = 0,438\ 904$
	$(ab   ab) = 0,291\ 007$	$(aa   bb) = 0,566\ 239$

La función  $\varphi_a$  se expresa en u.a. en ésta base como:

$$\varphi_a = 0.15439 g(3.425251) + 0.535328 g(0.623914) + 0.444634 g(0.168855)$$

Con

$$g(\alpha) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \exp(-\alpha|r_i - R_a|^2)$$

$r_i$  es la posición del electrón y  $R_a$  la posición del núcleo a.

## Solución.

Los pasos que se siguen son:

- 1) Se construye la matriz de ortogonalización X (p.ej. con el método de Löwdin)  $X = S^{-1/2}$
- 2) Tomamos la matriz densidad como  $P = 0$
- 3) Se construye la matriz de Fock sobre la base de OA.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_{\kappa} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \nu\sigma)]$$

$$H_{\mu\nu}^c = T_{\mu\nu} + \sum_A^{nucleos} V_{\mu\nu}^A$$

- 4) Se pasa a la base ortogonal:  $F^j = X^t F X$
- 5) Se diagonaliza  $F^j$ :  $\epsilon = C^j {}^t F^j C^j$
- 6) Transformar los vectores propios en la base de los OA:  $C = X C^j$
- 7) Construir la nueva matriz densidad:  $P = C N C^t$

Donde C es la matriz de los coeficientes de las funciones de base en los orbitales moleculares, N la matriz de ocupación (matriz diagonal que contiene el número de electrones de cada orbital molecular).

La forma explícita es:

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{OM} n_i c_{\mu i} c_{\nu i}$$

- 8) Comparar la nueva matriz densidad a la anterior
- 9) Calcular la energía HF (también puede ser el criterio de convergencia)

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\lambda\sigma} (H_{\mu\nu}^c + F_{\mu\nu})$$

Cycle	Étape	Matrices	Cycle	Étape	Matrices
	1)	$X = \begin{pmatrix} 1,238 & -0,460 \\ -0,460 & 1,238 \end{pmatrix}$	2	3)	$F^{(2)} = \begin{pmatrix} -0,360 & -0,589 \\ -0,589 & -0,360 \end{pmatrix}$
	2)	$P^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$	2	4)	$F^{(2)} = \begin{pmatrix} 0,043 & -0,618 \\ -0,618 & 0,043 \end{pmatrix}$
1	3)	$H^c = \begin{pmatrix} -1,115 & -0,948 \\ -0,948 & -1,115 \end{pmatrix}$	2	5)	$\varepsilon^{(2)} = \begin{pmatrix} -0,574 & 0 \\ 0 & 0,661 \end{pmatrix}$
1	3)	$F^{(1)} = \begin{pmatrix} -1,115 & -0,948 \\ -0,948 & -1,115 \end{pmatrix}$	2	5)	$C^{(2)} = \begin{pmatrix} 0,707 & 0,707 \\ 0,707 & -0,707 \end{pmatrix}$
1	4)	$F^{(1)} = \begin{pmatrix} -0,866 & -0,383 \\ -0,383 & -0,866 \end{pmatrix}$	2	6)	$C^{(2)} = \begin{pmatrix} 0,550 & 1,201 \\ 0,550 & -1,201 \end{pmatrix}$
1	5)	$\varepsilon^{(1)} = \begin{pmatrix} -1,247 & 0 \\ 0 & -0,481 \end{pmatrix}$	2	7)	$P^{(2)} = \begin{pmatrix} 0,605 & 0,605 \\ 0,605 & 0,605 \end{pmatrix}$
1	5)	$C^{(1)} = \begin{pmatrix} 0,707 & 0,707 \\ 0,707 & -0,707 \end{pmatrix}$	2	8)	$P^{(1)} = P^{(2)}$ , calcul convergé !
1	6)	$C^{(1)} = \begin{pmatrix} 0,550 & 1,201 \\ 0,550 & -1,201 \end{pmatrix}$			
1	7)	$P^{(1)} = \begin{pmatrix} 0,605 & 0,605 \\ 0,605 & 0,605 \end{pmatrix}$			Énergie électronique : $E_{el} = -1,82172$ hartree
1	8)	$P^{(0)} \neq P^{(1)}$ , nouveau cycle !			

Dado que la energía de repulsión nuclear es:  $E_{NN} = Z_a Z_b / R_{ab} = 0.70557$  hartree, tendremos

$$E_{HF} = -1.11615 \text{ hartree}$$