

Estructura de la Materia 3

Serie 5: Movimiento Correlacionado de los Electrones: Interacción de Configuraciones

1. Una base mínima para el benceno consta de 72 spin-orbitales. Calcular la cantidad de funciones determinantaes que se pueden formar con ellos. Es el tamaño de la matriz CI igual o menor a esta dimensión? Porqué? Cuantos determinantes monoexcitados hay? Y doblemente excitados?
2. Mostrar que la matriz de CI completa para la molécula de H_2 en base mínima es:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle 1|\mathbf{h}|1 \rangle + \langle 2|\mathbf{h}|2 \rangle + \langle 12||12 \rangle & \langle 12||34 \rangle \\ \langle 34||12 \rangle & \langle 3|\mathbf{h}|3 \rangle + \langle 4|\mathbf{h}|4 \rangle + \langle 34||34 \rangle \end{pmatrix}$$

y que es hermítica. Explicar porqué la matriz CI en base mínima es de 2×2 y no de 6×6

3. Mostrar que mediante la integración de las coordenadas de spin, la matriz CI para el sistema modelo H_2 en base mínima es

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 2 \langle 1|\mathbf{h}|1 \rangle + \langle 11|11 \rangle & \langle 12|21 \rangle \\ \langle 21|12 \rangle & 2 \langle 2|\mathbf{h}|2 \rangle + \langle 22|22 \rangle \end{pmatrix}$$

4. Mostrar que la matriz CI completa para el sistema modelo H_2 en base mínima es

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 2 h_{11} + J_{11} & K_{12} \\ K_{12} & 2 h_{22} + J_{22} \end{pmatrix}$$

Calcular la energía de correlación.

5. Escribir la matriz de CI del sistema HeH^+ para las tres configuraciones con $S = 0$ en base mínima. Utilizar los resultados para este sistema calculados en una Serie anterior. Si es posible, encontrar el autovalor más bajo de la matriz CI. Con que se lo asocia?

6. Se tienen dos moléculas de H_2 no interactuantes. Obtener la energía de correlación del sistema mediante un cálculo *Full CI*, utilizando base mínima para ambas moléculas. Es la energía de este sistema el doble de la de una molécula? Observar que si solo se admiten excitaciones dobles en el cálculo del sistema compuesto el resultado **no es consistente en tamaño**.

7. *Orbitales naturales*: Sea el caso de un sistema de dos electrones $N = 2$. El uso de orbitales naturales reduce drásticamente el "tamaño" de la expansión CI. Si ψ_1 es el orbital HF ocupado y ψ_r , $r = 2, 3, \dots, K$ son los virtuales, la función de estado CI singlete se escribe:

$$|^1\Phi_o\rangle = c_o |1\bar{1}\rangle + \sum_{r=2}^K c_1^r |^1\Psi_1^r\rangle + \frac{1}{2} \sum_{r=2}^K \sum_{s=2}^K c_{1\bar{1}}^{rs} |^1\Psi_{1\bar{1}}^{rs}\rangle$$

donde la primera sumatoria expresa las contribuciones de las excitaciones simples y el conjunto de las segundas sumatorias las doblemente excitadas. Mostrar que:

a) $^1\Phi_o$ puede expresarse como $\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \mathbf{C}_{ij} |\psi_i \bar{\psi}_j\rangle$ donde \mathbf{C} es una matrix simétrica de $K \times K$.

b) $^1\mathbf{D} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger)_{ij} \left[\psi_i(1)\psi_j^*(1') + \bar{\psi}_i(1)\bar{\psi}_j^*(1') \right]$

c) Siendo \mathbf{U} la matriz de transformación unitaria que diagonaliza \mathbf{C} , con autovalores d_i , vale

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{C} \mathbf{C}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{d}^2$$

d) Vale: $^1\mathbf{D}(1|1') = \frac{1}{2} \sum_i (d^2)_i \left[\zeta_i(1)\zeta_i^*(1') + \bar{\zeta}_i(1)\bar{\zeta}_i^*(1') \right]$

donde $\zeta = \psi \mathbf{U}$. De esta manera, \mathbf{U} diagonaliza la matrix densidad reducida $^1\mathbf{D}$, y entonces los $\{\zeta_i\}$ son los orbitales naturales para los sistemas de dos electrones.

e) Dado que \mathbf{C} es simétrica, \mathbf{U} puede elegirse real. Entonces, debe valer para $|\Phi_o\rangle$ expandido mediante los orbitales naturales lo que sigue:

$$|\Phi_o\rangle = \sum_{i=1}^K d_i |\zeta_i \bar{\zeta}_i\rangle$$

8. Usando los datos de la tabla del Problema 3 (adicional) de la práctica 3, obtenga las curvas de disociación del H_2 en base mínima empleando *full CI* y compárelas con aquellas resultantes del cálculo RHF. ¿Cuál es la distancia de equilibrio en este caso?
9. Suponga que a la base mínima de funciones 1s del H_2 se le agrega una función tipo p_z sobre cada H (z es el eje internuclear).
- Construya una base de orbitales posibles que tengan la simetría de la molécula. Clasifíquelos según su simetría.
 - Determine la dimensión del bloque de la matriz CI (en esa base) al que pertenece el estado fundamental. ¿Qué forma tienen los estados (bielectrónicos) que pertenecen a dicho bloque?
10. Demuestre que si se tienen dos estados multielectrónicos $|n, s, m\rangle$ y $|n', s, m\rangle$ que sean autoestados simultáneos de los operadores de espín total \hat{S}^2 y \hat{S}_z (con autovalores $s(s+1)$ y m respectivamente), pero que no necesariamente sean autoestados del hamiltoniano (no relativista) del sistema, entonces se cumple que:

$$\langle n', s, m | \hat{H} | n, s, m \rangle = \langle n', s, m+1 | \hat{H} | n, s, m+1 \rangle \quad (\text{donde } -s \leq m \leq s-1)$$

es decir que $\langle n', s, m | \hat{H} | n, s, m \rangle$ es independiente de la proyección m de \hat{S}_z .

Ayudas:

$$|s, m+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{s(s+1) - m - m^2}} \hat{S}_+ |s, m\rangle$$

$$\hat{S}_+^\dagger = \hat{S}_-$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- - \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2$$

11. Suponga que se ha efectuado un cálculo Hartree Fock para la molécula de H_2 con la base de funciones atómicas descrita en el problema 8, obteniéndose los correspondientes orbitales moleculares de Hartree-Fock y sus energías orbitales:
- Halle los elementos de matriz del bloque triplete de la matriz CI del sistema (suponiendo conocidas todas las integrales mono y bielectrónicas entre orbitales moleculares). ¿En cuántos sub-bloques se puede subdividir dicho bloque?
 - ¿Qué significado tienen los autovalores de dicha matriz?
12. Resuelva los puntos del problema anterior pero para cierto sistema molecular X_2 con 6 electrones y en el cual del cálculo Hartree Fock se han obtenido nuevamente 4 orbitales moleculares espaciales.

Datos del problema 5 (HeH⁺)

Orbitales moleculares

$$\psi_1(\mathbf{r}) = 0.91\phi_{1sHe}(\mathbf{r}) + 0.1584\phi_{1sH}(\mathbf{r}) \quad \psi_2(\mathbf{r}) = -0.8324\phi_{1sHe}(\mathbf{r}) + 1.2156\phi_{1sH}(\mathbf{r})$$

Integrales mono- y bi- electrónicas

	Base atómica (1 se refiere al 1sHe y 2 al 1sH)	Base molecular (1 se refiere a ψ_1 y 2 a ψ_2)
h_{11}	-2.6442	-2.6158
h_{12}	-1.5113	0.1954
h_{22}	-1.7201	-1.3154
$\langle 11 11 \rangle$	1.0547	0.9596
$\langle 11 21 \rangle$	0.4744	-0.1954
$\langle 12 12 \rangle$	0.5664	0.6063
$\langle 22 11 \rangle$	0.2469	0.1261
$\langle 22 21 \rangle$	0.3504	-0.0045
$\langle 22 22 \rangle$	0.6250	0.6159