

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. El tamaño de la matriz CI es 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:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle 1|\mathbf{h}|1 \rangle + \langle \bar{1}|\mathbf{h}|\bar{1} \rangle + \langle 1\bar{1}||1\bar{1} \rangle & \langle 1\bar{1}||2\bar{2} \rangle \\ \langle 2\bar{2}||1\bar{1} \rangle & \langle 2|\mathbf{h}|2 \rangle + \langle \bar{2}|\mathbf{h}|\bar{2} \rangle + \langle 2\bar{2}||2\bar{2} \rangle \end{pmatrix}$$

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

3. Mostrar que 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.

4. 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?.

Ayudas:

$$\Psi_1(\vec{r}) = 0,91 \phi_{1s}^{He}(\vec{r}) + 0,158 \phi_{1s}^H(\vec{r})$$

$$\Psi_2(\vec{r}) = -0,8324 \phi_{1s}^{He}(\vec{r}) + 1,2156 \phi_{1s}^H(\vec{r})$$

Integrales mono- y bi- electrónicas:

Integral	Base atómica 1 : $ 1sHe\rangle$; 2 : $ 1sH\rangle$	Base molecular 1: $ \Psi_1\rangle$; 2: $ \Psi_2\rangle$
h11	-2.6442	-2.6158
h12	-1.5113	0.1954
h22	-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

5. Usando los datos de la tabla del Problema 15 de la serie 4, obtenga las curvas de disociación del H_2 en base mínima empleando full CI y compárelas con aquellas resultantes del calculo RHF. Cuál es la distancia de equilibrio en este caso?

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. 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).

- a) Construya una base de orbitales posibles que tengan la simetría de la molécula. Clasifíquelos según su simetría.
- b) 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?

8. 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:

$$\langle n', s, m | \hat{H} | n, s, m \rangle = \langle n', s, m + 1 | \hat{H} | n, s, m + 1 \rangle$$

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 de \hat{S}_Z

Ayudas:

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

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

$$* \hat{S}^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_Z + \hat{S}_Z^2 \quad (= \hat{S}_+ \hat{S}_- - \hat{S}_Z + \hat{S}_Z^2)$$

9. Suponga que se efectuó un cálculo Hartree Fock para la molécula de H_2 con la base de funciones atómicas descrita en el problema 7; de donde se obtienen los correspondientes orbitales moleculares de Hartree-Fock y sus energías orbitales:

a) Halle los elementos de matriz del bloque triplete de la matriz CI del sistema. Suponga conocidas todas las integrales mono y bielectrónicas entre orbitales moleculares. En cuántos sub-bloques se puede subdividir dicho bloque?

b) Qué significado tienen los autovalores de dicha matriz?

10. Resuelva los puntos del problema anterior pero, para el sistema molecular X_2 con 6 electrones; y en el cual, del cálculo Hartree Fock, se han obtenido nuevamente 4 orbitales moleculares espaciales.

11*. *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) $|{}^1\Phi_o\rangle$ 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 matriz 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 $|{}^1\Phi_o\rangle$ expandido mediante los orbitales naturales lo que sigue:

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