

# Serie 4 - CI

## Estructura de la materia 3 - 1°C 2020

### Generalidades y $H_2$ en base mínima

En estas notas nos vamos a concentrar, primero que todo, en hacer un **repaso general** de las cosas que vamos a usar y necesitar para entender CI. Luego, una vez terminado este repaso, nos vamos a concentrar en resolver  $H_2$  **en la base mínima**, bien en detalle (aunque sea una vez hay que hacerlo). Por último veremos cómo calcular la **energía de correlación** para este sistema ( $H_2$ ) en la base mínima, quedando así hecho hasta el ejercicio 6, junto con algunos comentarios del ejercicio 7.

## Índice

1. Cultura general	1
2. $H_2$ en base mínima	3
3. Energía de correlación	7

## 1. Cultura general

Vimos que HF es un método para hallar una (buena) aproximación al estado fundamental  $|\Phi_0\rangle$  de algún sistema. Tras realizar un cálculo de HF (iterativo), obteníamos la función que mejor aproximaba al estado fundamental, que llamamos genéricamente  $|\Psi_0\rangle$ . Por ejemplo en el caso del  $H_2$ , el estado de HF vimos que era  $|\Psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle$ . La idea para CI es la misma: encontrar una mejor aproximación para la función de ondas **exacta**  $|\Phi_0\rangle$ .

Si  $|\Psi_0\rangle$  (de HF) es una buena aproximación, entonces sabemos del **Ppo. Variacional** que una mejor aproximación es

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b} \sum_{r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c} \sum_{r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (1)$$

donde los  $|\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, |\Psi_{abc}^{rst}\rangle, \dots$ , son los estados que difieren en 1, 2, 3, ..., spin-orbitales<sup>1</sup> y los  $c$  son coeficientes de la expansión - a determinar. En el **Szabo** estos estados aparecen bajo el nombre de **estados excitados** (siendo  $|\Psi_a^r\rangle$  el primer excitado,  $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$  el segundo, etc.) pero hay que notar que estos estados no son estados *propia*mente excitados de la molécula, son simplemente nombres que se les da para denominar a aquellos estados que difieren en 1, 2, 3,

---

<sup>1</sup>Recordar, por ejemplo,  $|\Psi_a^r\rangle$  quiere decir que sacamos el spin-orbital  $\chi_a$  y lo reemplazamos por el spin-orbital  $\chi_r$ .

etc, spines-orbitales. De ahora en adelante vamos a usar la **normalización**  $c_0 = 1$ . Esto es  $\langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$ .

La expresión (1) se conoce como **full CI** y es cuando se tienen en cuenta **todos** los  $N$  estados posibles para armar la matriz del **Hamiltoniano** en dicha base. Una vez escrito el Hamiltoniano en dicha base, la idea a continuación es hallar los **autovalores** para obtener así una expresión para la energía. El **autovalor más chico** es la cota superior a la energía del estado fundamental. A partir de dicho autovalor nos definimos una cantidad de interés: la **energía de correlación**, definida según

$$\varepsilon_0 - E_0 \equiv E_{\text{corr}} \equiv E_c \quad (2)$$

donde  $\varepsilon_0$  es el autovalor más chico y  $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ . Notar que la  $E_c$  es **siempre negativa**.

En general **no** vamos a trabajar con la expansión completa (1) ya que los cálculos se vuelven cada vez más grandes. Por este motivo nos vamos a quedar hasta cierto orden y no con toda la expansión. Esto se conoce como **CI truncado**. A medida que agrandamos la base (i.e. más términos en la expansión) la  $E_c$  se aproxima más a la exacta. Por este motivo, CI solo puede poner una cota superior a la energía. Sin embargo, la  $E_c$  obtenida de full CI es exacta **dentro** del subespacio generado por la base misma y por lo tanto es un buen *punto de partida*. Dicho de otro modo, para una base dada full CI es lo mejor que podemos hacer.

Tal como dijimos recién, en general no vamos a trabajar con la base completa ya que esto se vuelve tremendamente tedioso e imposible de hacer sin herramientas de cálculo más potente. Solamente para ciertos sistemas vamos a poder resolver un cálculo de CI sin la necesidad de recurrir a herramientas más potentes. Estos sistemas son aquellos con pocos electrones tales como el  $H_2$  ( $2 e^-$ ),  $HeH^+$  ( $2 e^-$ ), etc. A modo de ejemplo veamos el caso del **benceno**, en donde vamos a ver cómo los cálculos se vuelven imposibles de hacer sin una computadora.

El benceno ( $C_6H_6$ ) es un sistema que posee 42 electrones<sup>2</sup>. La base mínima espacial para el H sabemos que es  $\{1s\}$ , mientras que para el C resulta  $\{1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ . Teniendo en cuenta el spin la base queda de dimensión 2 y 10 respectivamente. Como el benceno es un sistema que tiene 6 Carbonos y 6 Hidrógenos, entonces la **base mínima** para el benceno consiste en  $6 \times 12 = 72$  spines-orbitales.

En resumen tenemos una base de 72 elementos para un sistema de 42 electrones. La cantidad de determinantes que podemos armar es

$$\#\text{det} = \binom{72}{42} \sim 10^{20} \quad (3)$$

o sea que la matriz Hamiltoniana quedará de  $\sim 10^{20} \times 10^{20}$ . **En general** dada una base de  $2K$  spines-orbitales para un sistema de  $N$  electrones, la cantidad de determinantes que podemos formar será  $\binom{2K}{N}$ . De todos esos determinantes, aquellos que difieren en  $n$  spines-orbitales (A.K.A. n-excitado) serán

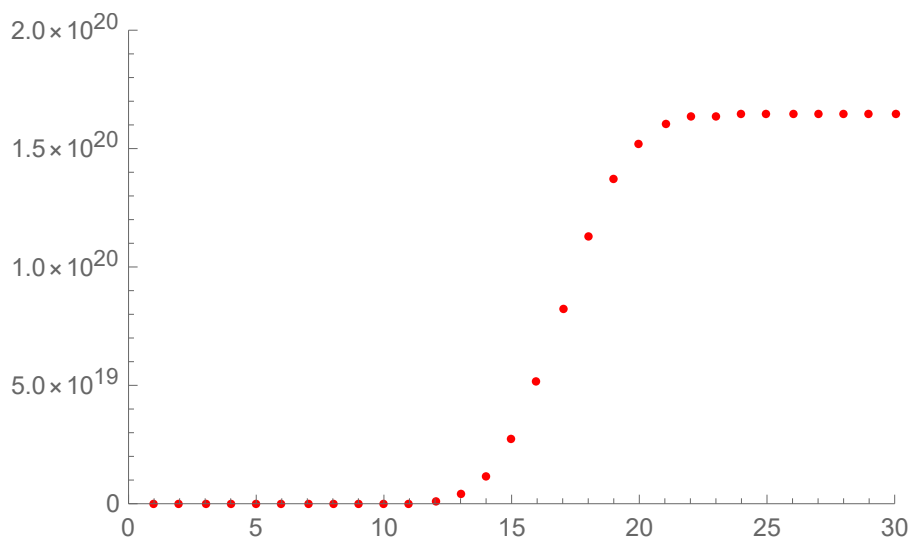
$$\#\text{n-exc} = \binom{N}{n} \binom{2K-N}{n} \quad (4)$$

en donde se cumple que  $\sum_n \binom{N}{n} \binom{2K-N}{n} = \binom{2K}{N}$ . Para el caso del benceno la cantidad de determinantes que difieren en 1 spin-orbital será  $\#\text{1-exc} = \binom{42}{1} \binom{30}{1} = 1260$  y aquellos que difieren en 2 serán  $\#\text{2-exc} = 374.535$ , que como vemos escala muy rápido (well....that escalated

---

<sup>2</sup>El C tiene 6 electrones mientras que el H tiene 1.

quickly). En la figura 1 vemos cómo aumenta la cantidad de elementos a medida que tenemos en cuenta más excitados.



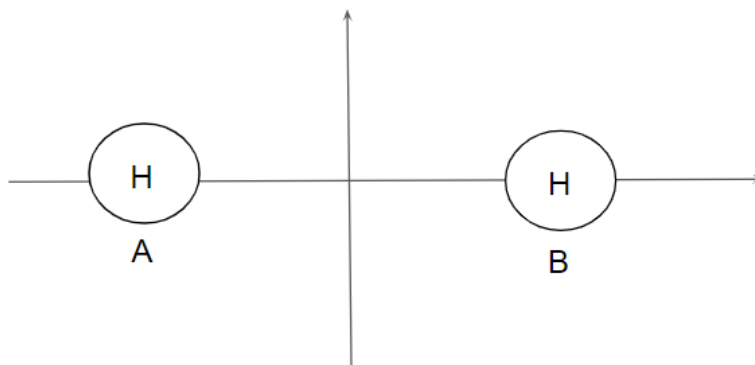
**Figura 1:** Cantidad de estados excitados para el caso del Benceno,  $\sum_n^{30} \binom{42}{n} \binom{30}{n} \sim 10^{20}$ .

## 2. $H_2$ en base mínima

En esta sección vamos a resolver la molécula de  $H_2$  (figura 2) en base mínima, uno de los pocos sistemas que sí se pueden resolver sin la necesidad de recurrir a cálculos más potentes. Partimos viendo y estudiando a la molécula en sí:

- $H_2 \longrightarrow$  2 electrones ( $N = 2$ )
- Base  $\longrightarrow \{1s_A, 1s_B\}$  ( $K = 2$ )

$$\#\text{det} = \binom{4}{2} = 6 \tag{5}$$



**Figura 2:** Molécula de  $H_2$  junto con el sistema de referencia utilizado.

Esto quiere decir que - a priori - la matriz de CI será de  $6 \times 6$ . Vamos a ver, sin embargo, que podemos usar las simetrías de la molécula para reducir esta dimensionalidad. Primero que todo vamos a **ortonormalizar** la base según

$$\phi_1 = \frac{1s_A + 1s_B}{\sqrt{2(1+S)}} \qquad \phi_2 = \frac{1s_A - 1s_B}{\sqrt{2(1-S)}} \qquad (6)$$

con  $S \equiv S_{AB}$  el overlap. La base queda entonces escrita como  $\{|1\rangle, |\bar{1}\rangle, |2\rangle, |\bar{2}\rangle\}$ . En base a estos elementos nos formamos los determinantes de 2 cuerpos

- $|\Psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle$
- #1-exc= 4  $\longrightarrow |12\rangle, |1\bar{2}\rangle, |\bar{1}2\rangle, |\bar{1}\bar{2}\rangle$
- #2-exc= 1  $\longrightarrow |2\bar{2}\rangle$

La idea ahora es armar la matriz de CI para luego hallar los autovalores. Como dijimos antes, a priori la matriz sería de  $6 \times 6$  pero sin embargo vamos a ver que aprovechando las simetrías no quedará así sino de  $2 \times 2$ . Para ver esto resolvamoslo de **dos maneras**.

### 1) Ahorrando cuentas:

La expansión para el estado fundamental nos queda escrito como

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_j c_j |S_j\rangle + c_d |2\bar{2}\rangle \qquad (7)$$

donde  $|S_j\rangle$  hace referencia a los estados simplemente excitados. De todos estos términos hay varios que no van a contribuir dada la simetría de la molécula; en particular, los estados tienen que respetar las simetrías del estado fundamental. Esto es, el fundamental es  $|1\bar{1}\rangle$ , es decir un estado que tiene  $S = 0$  y por lo tanto los estados que estén en la expansión (7) deberán tener también  $S = 0$ . Veamos el **spin** de los estados a ver cuáles entrarán en la expansión:

- $|12\rangle \longrightarrow S = 1$
- $|\bar{1}\bar{2}\rangle \longrightarrow S = 1$
- $|2\bar{2}\rangle \longrightarrow S = 0$
- $S^2 |1\bar{2}\rangle = \ominus // S^2 |\bar{1}2\rangle = \ominus \implies$  Triplete y singlete:
  - $|^1\Psi_1^2\rangle = \frac{|1\bar{2}\rangle - |\bar{1}2\rangle}{\sqrt{2}}, S = 0$
  - $|^3\Psi_1^2\rangle = \frac{|1\bar{2}\rangle + |\bar{1}2\rangle}{\sqrt{2}}, S = 1$

Entonces los únicos estados que cumplen  $S = 0$  son

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_s |^1\Psi_1^2\rangle + c_d |2\bar{2}\rangle \qquad (8)$$

Pero todavía podemos reducir más el problema si tenemos en cuenta la **paridad** del estado. El **operador de paridad**,  $\hat{\pi}$ , es un operador que opera según

$$\hat{\pi} |\text{par}\rangle = (+1) |\text{par}\rangle \qquad \hat{\pi} |\text{impar}\rangle = (-1) |\text{impar}\rangle \qquad (9)$$

Gráficamente el operador paridad opera según  $r \rightarrow -r$  o lo que es lo mismo en el caso de  $H_2$ , cambiar el átomo  $A$  por el átomo  $B$  en la figura 2 (de acá se ve la importancia de elegir un sistema de referencia *copado*, centrado en ambos átomos). En término de las **funciones atómicas** esto sería

$$\hat{\pi} |1s_A\rangle = |1s_B\rangle \qquad \hat{\pi} |1s_B\rangle = |1s_A\rangle \qquad (10)$$

Más específicamente, el operador de paridad es un operador de **muchos cuerpos**. Esto es

$$\hat{\pi} = \prod_i \hat{\pi}_i \qquad (11)$$

y por lo tanto al operar sobre un determinante de muchos cuerpos aplica según

$$\hat{\pi} |abc\dots\rangle = |\hat{\pi}a, \hat{\pi}b, \hat{\pi}c, \dots\rangle \qquad (12)$$

De esta manera podemos ver la paridad de los determinantes de dos cuerpos armados previamente. Pero notemos primero la paridad de los estados ortonormales  $|1\rangle$  y  $|2\rangle$ :

$$\begin{aligned} \hat{\pi} |1\rangle &\sim \hat{\pi} |1s_A\rangle + \hat{\pi} |1s_B\rangle = |1s_B\rangle + |1s_B\rangle = |1\rangle \\ \hat{\pi} |2\rangle &\sim \hat{\pi} |1s_A\rangle - \hat{\pi} |1s_B\rangle = |1s_B\rangle - |1s_B\rangle = -|2\rangle \end{aligned} \qquad (13)$$

Es decir,  $|1\rangle$  es **par** mientras que  $|2\rangle$  es **impar**<sup>3</sup>. De esta manera, todos los determinantes que sean de la pinta  $|aa\rangle$  serán pares mientras que los que sean de la pinta  $|ab\rangle$  serán impares, con  $a, b = 1, 2$  (por ejemplo el estado  $\hat{\pi} |12\rangle = |\hat{\pi}1, \hat{\pi}2\rangle = (+1)(-1) |12\rangle = -|12\rangle$ ).

Volviendo al problema del  $H_2$  debemos ver la paridad de los estados en (8). Para comenzar, primero debemos notar que el estado fundamental,  $|\Psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle$  es un estado par. Por otro lado, el estado  $|2\bar{2}\rangle$  también lo será, pero el estado singlete  $|\Psi_1^2\rangle$  es un estado impar. De esta forma el único estado con  $S = 0$  y paridad positiva, tal cual  $|\Psi_0\rangle$ , es el estado  $|2\bar{2}\rangle$  y por lo tanto la expansión queda

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c|2\bar{2}\rangle \qquad (14)$$

donde renombramos  $c_d \equiv c$ . De esta manera la matriz de CI queda entonces de  $2 \times 2$  con elementos de matriz

- $\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = 2h_{11} + J_{11}$
- $\langle 2\bar{2} | H | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | H | 2\bar{2} \rangle = \langle 11 | 2\bar{2} \rangle = K_{12}$
- $\langle 2\bar{2} | H | 2\bar{2} \rangle = 2h_{22} + J_{22}$

y por lo tanto la matriz la escribimos según

$$\begin{pmatrix} 2h_{11} + J_{11} & K_{12} \\ K_{12} & 2h_{22} + J_{22} \end{pmatrix} \qquad (15)$$

La idea a continuación sería calcular los autovalores para ver la energía. Pero veamos primero la otra forma de llegar a la misma matriz de CI.

---

<sup>3</sup>También se suele denotar a los estados pares como  $g$  y a los impares como  $u$  acorde a las palabras *gerade* y *ungerade* en alemán.

## 2) A cara de perro:

La idea de esta forma de resolver CI es hacerlo “sin pensar”. Para eso la idea es escribir el spin y paridad de todos los estados y luego ordenarlos en la matriz según estos mismos. A su vez, en este caso, vamos a tener **en cuenta también**  $S_z$ . Dicho esto, los estados quedan escritos según

$$\begin{array}{c|c|c|c} & S & \hat{\pi} & S_z \\ \hline |1\bar{1}\rangle & 0 & + & 0 \\ |12\rangle & 1 & - & 1 \\ |\bar{1}\bar{2}\rangle & 1 & - & -1 \\ |1\bar{2}\rangle & \text{red circle} & - & 0 \\ |\bar{1}2\rangle & \text{red circle} & - & 0 \\ |2\bar{2}\rangle & 0 & + & 0 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c|c|c|c} & S & \hat{\pi} & S_z \\ \hline |1\bar{1}\rangle & 0 & + & 0 \\ |12\rangle & 1 & - & 1 \\ |\bar{1}\bar{2}\rangle & 1 & - & -1 \\ |^1\Psi_1^2\rangle & 0 & - & 0 \\ |^3\Psi_1^2\rangle & 1 & - & 0 \\ |2\bar{2}\rangle & 0 & + & 0 \end{array} \quad (16)$$

Acorde a estos valores nos armamos la matriz de CI según la figura 3.

**Figura 3:** Matriz de CI para el  $H_2$ . Ver texto para  $S$  y  $S_z$ .

Vemos que el bloque de CI asociado al estado fundamental nos queda de  $2 \times 2$  de la misma manera que la ec.(15). **A notar**, los estados con paridad distinta **siempre** dan elementos de matriz nulo; esto se puede ver fácil a partir de

$$\langle p | H | i \rangle = \langle p | (\hat{\pi}^{-1} H) | i \rangle = \langle p | (H \hat{\pi}) | i \rangle = - \langle p | H | i \rangle \quad (17)$$

donde  $|p\rangle$  y  $|i\rangle$  son algún estado par o impar respectivamente, y donde usamos que  $[\hat{\pi}, H] = 0$ .

Por otro lado, los estados con **spin**  $S$  y  $S_z$  distinto también darán elementos de matriz nulo **siempre**. Esto se puede ver fácil si pensamos en que estados con spines distintos difieren en **por lo menos** 1 spin-orbital, y **como mucho** 2 (recordar de la guía 1 que si dos determinantes difieren en más de 2 spin-orbitales los elementos de matriz dan cero).

- 1 spin-orbital  $\longrightarrow \langle \dots ab \dots | H | \dots a\bar{q} \dots \rangle = \sum_m (\langle mb | m\bar{q} \rangle - \langle mb | \bar{q}m \rangle) = 0$
- 2 spin-orbital  $\longrightarrow \langle \dots ab \dots | H | \dots \bar{p}\bar{q} \dots \rangle = \langle ab | \bar{p}\bar{q} \rangle - \langle mb | \bar{q}\bar{p} \rangle = 0$

Como último comentario vemos que la matriz de CI nos queda separada en 2 grandes **bloques**: por un lado el bloque asociado al estado fundamental (bloque superior) y por el otro tenemos el bloque asociado a los estados excitados (bloque inferior). Como podemos ver estos bloques no se mezclan, es decir que los estados del bloque inferior *no aportan al fundamental*, por eso la matriz asociada al fundamental termina resultando de  $2 \times 2$ .

### 3. Energía de correlación

Habiendo visto ambas formas de llegar a la matriz de CI, procedamos ahora a calcular la energía de correlación. Al igual que antes, vamos a calcularla de dos maneras distintas.

Habíamos definido la energía de correlación según  $E_c = \varepsilon_0 - E_0$  con  $\varepsilon_0$  el autovalor más bajo que sale de diagonalizar la matriz de CI y con  $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ . La primer forma de calcular la  $E_c$  es calculando el autovalor  $\varepsilon_0$  y luego restarle  $E_0$ , tal como en la definición. La segunda forma consiste en calcular ya directamente  $E_c$  sin pasar por calcular  $\varepsilon_0$  ni  $E_0$ . Veamos más en detalle estos:

#### i) Autovalor:

Tomando la matriz de CI asociada al fundamental, le calculamos los autovalores llegando así a

$$\varepsilon_0 = \frac{(2h_{22} + J_{22} + 2h_{11} + J_{11}) \pm \sqrt{(2h_{22} + J_{22} - 2h_{11} - J_{11})^2 + 4K_{12}^2}}{2} \quad (18)$$

Por otro lado  $E_0 = 2h_{11} + J_{11}$  y por lo tanto

$$E_c = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2} \quad (19)$$

con  $2\Delta = 2h_{22} + J_{22} - (2h_{11} + J_{11})$

#### ii) Sistema de ec:

Partimos de  $H |\Phi_0\rangle = \varepsilon_0 |\Phi_0\rangle$ . Si restamos de ambos lados  $E_0 |\Phi_0\rangle$  obtenemos

$$(H - E_0) |\Phi_0\rangle = E_c |\Phi_0\rangle \quad (20)$$

Por otro lado recordemos que  $|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c |2\bar{2}\rangle$ , es decir que tenemos **2 incógnitas**:  $c$  y  $E_c$ . Para resolver el sistema vamos a ensanguchar (20) con las dos funciones de la base:

- $\langle \Psi_0 | (H - E_0) |\Phi_0\rangle = E_c \langle \Psi_0 | \Phi_0\rangle = E_c$ , donde usamos la normalización  $\langle \Psi_0 | \Phi_0\rangle = 1$   
 $\implies E_c = \langle \Psi_0 | (H - E_0) (|\Psi_0\rangle + c |2\bar{2}\rangle) = c \langle \Psi_0 | H | 2\bar{2}\rangle = cK_{12}$
- $\langle 2\bar{2} | (H - E_0) |\Phi_0\rangle = cE_c$   
 $\implies cE_c = \langle 2\bar{2} | H | \Psi_0\rangle + c \langle 2\bar{2} | (H - E_0) | 2\bar{2}\rangle \equiv K_{12} + c2\Delta$

En resumen tenemos que resolver el sistema

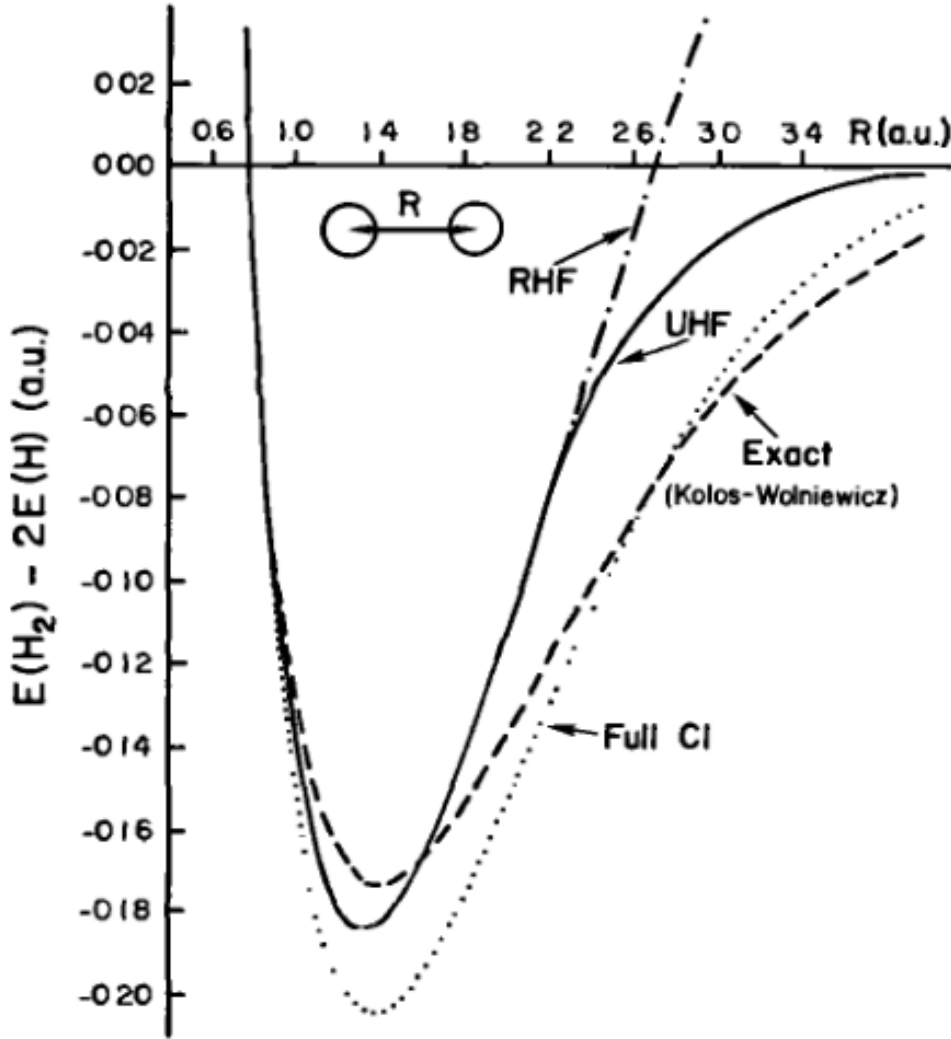
$$\begin{aligned} E_c &= cK_{12} \\ cE_c &= K_{12} + c2\Delta \end{aligned} \quad (21)$$

Resolviendo dicho sistema llegamos a que

$$E_c = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}, \quad c = \frac{E_c}{K_{12}} \quad (22)$$

que como vemos es la misma energía de correlación hallada en (19). De yapa, además, nos sale el coeficiente de la expansión de CI.

En la figura 4 vemos qué tan bien (o mal) aproxima el método de CI recién empleado para el caso del  $H_2$  comparado con la forma exacta y los métodos de HF restringido e irrestricto.



**Figura 4:** Curva de disociación del  $H_2$  comparando distintos métodos (sacado del Szabo).

Como comentario final algo sobre el último ítem del problema 6, que nos piden que veamos las energías del singlete y del triplete. Veamos el caso del triplete:

$$\begin{aligned} \langle {}^3\Psi_1^2 | H | {}^3\Psi_1^2 \rangle &= \frac{1}{2} [ \langle 1\bar{2} | H | 1\bar{2} \rangle + \langle 1\bar{2} | H | \bar{1}2 \rangle + \langle \bar{1}2 | H | 1\bar{2} \rangle + \langle \bar{1}2 | H | \bar{1}2 \rangle ] \\ &= \frac{1}{2} [ 2(h_{11} + h_{22} + J_{12}) + ( \langle 1\bar{2} | \bar{1}2 \rangle - \langle 1\bar{2} | 2\bar{1} \rangle ) + ( \langle \bar{1}2 | 1\bar{2} \rangle - \langle \bar{1}2 | 2\bar{1} \rangle ) ] \\ &= h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12} \end{aligned} \quad (23)$$

Análogamente se puede ver que el singlete tiene energía  $h_{11} + h_{22} + J_{12} + K_{12}$  y por ende la energía del triplete resulta más baja que la del singlete.