Problema 11
(MP2)

El Hamiltoniano exacto es $\hat{H} = \hat{h} + \hat{V}_{ee}$, pero no conocemos su resultado ($|\Psi\rangle$) ($\hat{V}_{eN} + \hat{T}_e$)

Sí conocemos $\hat{F} = \hat{h} + \hat{V}^{HF}$ y sus soluciones.

- $\hat{V}^{HF} = \sum_{i}^{occ} \hat{v}^{HF}(i)$; $v^{HF}_{ij} = \langle i|v^{HF}|j\rangle = \sum_{b}^{occ} \langle ib||ib\rangle$

$\hat{F}|i\rangle = \varepsilon_i |i\rangle$, $|\Psi_0\rangle = |abc\ldots\rangle$

ε_i

$$\varepsilon_i = \langle i|h|i\rangle + \sum_{b}^{occ} \langle ib||ib\rangle$$

$$\text{"}E^{HF}\text{"} = \langle \Psi_0|\hat{F}|\Psi_0\rangle = \sum_{i}^{occ} \varepsilon_i = \sum_{i}^{occ} h_{ii} + \sum_{ij}^{occ} \langle ij||ij\rangle$$

- ⇒ Busco escribir $\hat{H}$, como $\hat{F}$ + "algo" para hacer RSPT.

$$\hat{H} = \underbrace{(\hat{h} + \hat{v}^{HF})}_{\hat{F}} + \underbrace{(\hat{V}_{ee} - V^{HF})}_{\text{"pert"}} \equiv \hat{F} + \hat{O} \equiv \text{"}H_0 + V\text{"}$$

orden 1 $\Delta E_0^1 = \langle \psi_0 | \hat{O} | \psi_0 \rangle$

$|\psi_0\rangle$ es la solución de HF.

$$\Delta E_0^1 = \langle \psi_0 | \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 | \hat{v}^{HF} | \psi_0 \rangle$$

$$= \langle \psi_0 | \underbrace{\sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{op 2 cuerpos}} | \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 | \underbrace{\sum_i^{occ} v^{HF}(i)}_{\text{op. 1 cuerpo}} | \psi_0 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{ab}^{occ} \langle ab || ab \rangle - \sum_a^{occ} \langle a | v^{HF} | a \rangle$$

$$\langle a | v^{HF} | a \rangle = v_{aa}^{HF} = \sum_b^{occ} \langle ab || ab \rangle$$

$$\Delta E_0^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{ab}^{occ} \langle ab || ab \rangle - \sum_{ab}^{occ} \langle ab || ab \rangle$$

$$\left[\Delta E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{ab}^{occ} \langle ab || ab \rangle \right]$$

$\Rightarrow E^{(1)} = E^{(0)} + \Delta E^{(1)}$ es la E "exacta"

Problema 10

(c) miro los orbitales del O_2^{++}

son $14e^-$ $\Rightarrow$ tengo 7 orbitales ocupados (molec)

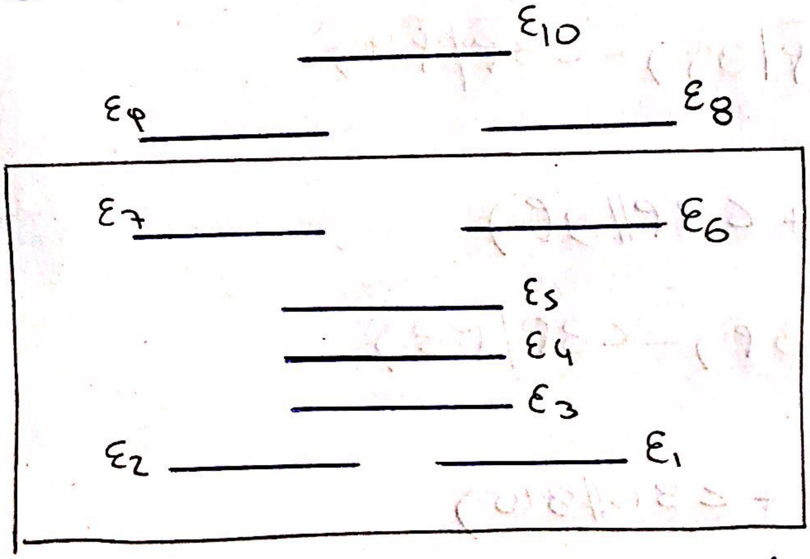
$$|1\rangle = 0{,}703(1s^A - 1s^B) + 0{,}018(2s^A - 2s^B) - 0{,}005(2p_z^A + 2p_z^B)$$

$\vdots$

$$|6\rangle = 0{,}66(2p_x^A + 2p_x^B)$$

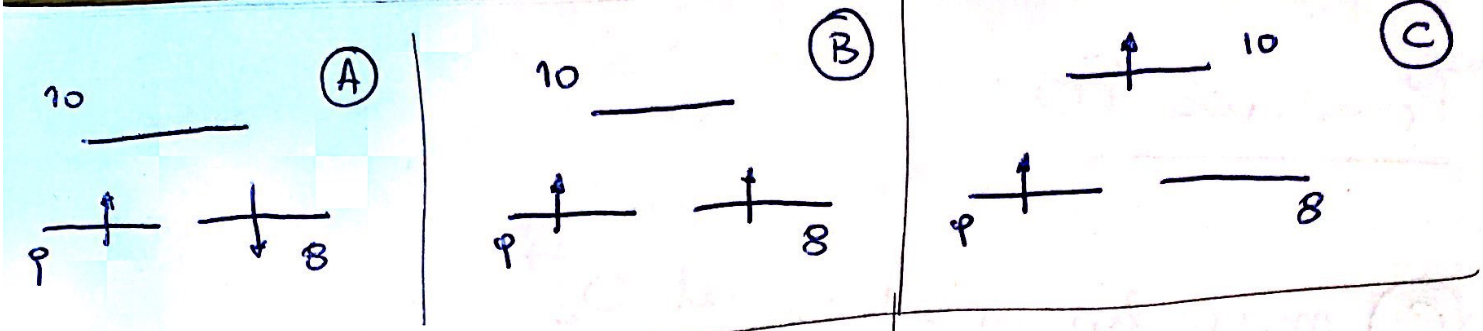
$$|7\rangle = 0{,}66(2p_y^A + 2p_y^B)$$

$$|HF: O_2^{++}\rangle = |1\bar{1}2\bar{2}3\bar{3}4\bar{4}5\bar{5}6\bar{6}7\bar{7}\rangle$$



ocupados doblemente acoplan $L^T = S^T = 0$

Busco ubicar $2e^-$ en alguno de estos estados $\varepsilon_8, \varepsilon_9, \varepsilon_{10}$.



$\lvert 8\bar{\varphi}\rangle, \lvert \bar{8}\varphi\rangle$	$\lvert 8\varphi\rangle, \lvert \bar{8}\bar{\varphi}\rangle$	$\lvert \varphi 10\rangle, \lvert 8\,10\rangle$

Porque no $\lvert 8\,\overline{10}\rangle$ (?)....

Recuerdo el ej de la doble afinidad

$$E^{16} \cong E^{14} + \underbrace{\varepsilon_r + \varepsilon_s + \langle rs \| rs\rangle}_{\Delta_{rs}}$$

$$\{s, r = 8, \bar{8}, \varphi, \bar{\varphi}, 10, \overline{10}\}$$

El estado con $2e^-$ más será el que tenga menor Δ_{rs}

Veamos:

$\boxed{8\bar{\varphi}}$ (A) $\Delta_{8\bar{\varphi}} = \varepsilon_8 + \varepsilon_{\bar{\varphi}} + \langle 8\bar{\varphi} \| 8\bar{\varphi}\rangle$

$$\Delta_{8\bar{\varphi}} = 2\varepsilon_8 + \langle 8\bar{\varphi} | 8\bar{\varphi}\rangle - \cancel{\langle 8\bar{\varphi} | \bar{\varphi} 8\rangle}$$

$\boxed{8\varphi}$ (B) $\Delta_{8\varphi} = \varepsilon_8 + \varepsilon_{\varphi} + \langle 8\varphi \| 8\varphi\rangle$

$$\Delta_{8\varphi} = 2\varepsilon_8 + \langle 8\varphi | 8\varphi\rangle - \langle 8\varphi | \varphi 8\rangle$$

$\boxed{8\,10}$ (C) $\Delta_{8\,10} = \varepsilon_8 + \varepsilon_{10} + \langle 8\,10 \| 8\,10\rangle$

$$\Delta_{8\,10} = \varepsilon_8 + \varepsilon_{10} + \langle 8\,10 \| 8\,10\rangle$$

Scanned with CamScanner

Resumen

$$\Delta_{89} = 2\varepsilon_8 + J_{89} - K_{89}$$

$$\Delta_{8\bar{9}} = 2\varepsilon_8 + J_{89}$$ ← ya se ve que no

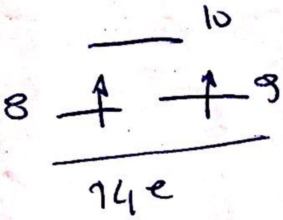
$$\Delta_{810} = \varepsilon_8 + \varepsilon_{10} + J_{810} - K_{810}$$

Hacer las cuentas con los datos

$$\Delta_{89} = -1,3892$$

$$\Delta_{810} = -0,98$$

Evidentemente, el estado con < E es el $|89\rangle$ $(|\bar{8}\bar{9}\rangle)$



mas en general sería una comb del $\uparrow\uparrow$ y $\downarrow\downarrow$, no?

$$|A\rangle = \frac{|89\rangle + |\bar{8}\bar{9}\rangle}{\sqrt{2}} \quad , \quad |B\rangle = \frac{|89\rangle - |\bar{8}\bar{9}\rangle}{\sqrt{2}}$$

C.ii

El estado es $|0_2\rangle = |1\bar{1}2\bar{2}\cdots 8\varphi\rangle$

La interacción $\hat{H}_{int} = -\bar{m}\cdot\bar{B}$

$\bar{m} = \beta(\bar{L} + 2\bar{S})$, asumo $\bar{B} = B_0\hat{z}$

$\Rightarrow$ solo miro M_z.

Hay que calcular $\langle\psi^{16}|M_z|\psi^{16}\rangle$

$$\boxed{= \beta\langle 16|\hat{L}_z|16\rangle + 2\beta\langle 16|\hat{S}_z|16\rangle}$$

S_z $\hat{S}_z = \sum_i^{occ} s_z(i)$ es un op. de "un" cuerpo

$$\hat{S}_z|16\rangle = \left(\sum_i^{occ} m_s(i)\right)|16e\rangle =$$

son todos $+,-$ hasta el 7 inclusive, luego 8 y P aportan 1/2 cada uno

$\Rightarrow \sum m_s(i) = 1/2 + 1/2 = 1$ $\boxed{S_z = 1}$

¿Y S^2?

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_-\hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 \qquad S_z = 1, \quad S_z^2 = 1$$

$$\hat{S}_-\left(\hat{S}_+ |1\bar{1}2\bar{2}3\bar{3}4\bar{4}5\bar{5}6\bar{6}7\bar{7}8p\rangle\right) = 0$$

pues $\hat{S}_+$ no puede subir ninguno pues o repiten o no se pueden subir más.

- $\Rightarrow \hat{S}^2|16e\rangle = 2|16e\rangle \Rightarrow \boxed{S = 1}$

Ahora L_z

Pero antes un poco de teoría:

$$\hat{L}_z = \sum_i^{oc} \hat{l}_z(i) \quad \text{es un op. de un cuerpo.}$$

- $\Rightarrow \hat{L}_z|16e\rangle = |l_z(1)\bar{1}\ldots 8p\rangle + |1\, l_z(\bar{1})\ldots 8p\rangle + \cdots$

recordar que $l_z\,\phi_{ns} = 0 \Rightarrow$ solo darán $\neq 0$ los que tengan orbitales tipo 'p' $(l=1)$

Pero ojo!! pues $\hat{l}_z$ es aut de los Y_{lm} y no tengo s, p, d...

$$\langle \bar{r}|\bar{p}_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} R(r)\left(Y_{11} - Y_{1-1}\right)$$

$$\langle \bar{r}|\bar{p}_y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} R(r)\left(Y_{11} + Y_{1-1}\right)$$

$$\langle \bar{r}|\bar{p}_z\rangle = R(r)\, Y_{10}$$

ver que

$$\hat{l}_z|\bar{p}_x\rangle = -i|p_y\rangle$$

$$\hat{l}_z|\hat{p}_y\rangle = i|p_x\rangle$$

$$\hat{l}_z|p_z\rangle = \hat{l}_z|s\rangle = 0$$

y ahora si....

$$|1\rangle = a(\phi_{1s}^A + \phi_{1s}^B) + b(\phi_{2s}^A - \phi_{2s}^B) - c(\phi_{2p_z}^A + \phi_{2p_z}^B)$$

$$\hat{l}_z|1\rangle = 0\,!$$

Empiezo a ver algo recién cuando tenga un p_y, p_x

(...)

$$|6\rangle = a\left(2p_x^A + 2p_x^B\right)$$

$$l_z|6\rangle = a(-i)\left(2p_y^A + 2p_y^B\right) = (-i)|7\rangle \text{ repite}$$

$$\Rightarrow |1\bar{1}\ldots(l_z 6)\bar{6}7\bar{7}8\rho\rangle = (-i)|1\bar{1}\ldots 7\bar{6}7\bar{7}8\rho\rangle = 0$$

idem con $(\hat{\ell}_z\,\bar{6})$, $(\hat{\ell}_z\,7)$, $(\hat{\ell}_z\,\bar{7})$ y tbien con
8 y P

$$\Rightarrow \boxed{\hat{L}_z|\psi^{16e}\rangle = 0}$$

$$\Rightarrow \langle\psi^{16}|\hat{M}_z|\psi^{16e}\rangle =$$

$$= 2\beta\langle\psi^{16}|\hat{S}_z|\psi^{16}\rangle$$

$$= 2\beta$$

si comparamos con lo que dio el punto "a"
no está tan mal: "a" $= 1{,}66\beta$

Scanned with CamScanner