

Serie 4 - CI

Estructura de la materia 3 - 1°C 2020


H_2 en base no tan mínima y HeH^+ en base mínima

En las notas anteriores resolvimos la molécula de H_2 en base mínima. La idea ahora es agregarle un par de elementos más a la base para trabajar así en una base que ya no es la mínima. De esto trata el problema 8, en donde agregamos una función p_z a cada Hidrógeno. Por otro lado vamos a ver, también, el problema 9 que pide realizar un cálculo de CI pero para una molécula heteronuclear: HeH^+ .

Índice

1. H_2 en base ampliada	1
2. HeH^+ en base mínima	3

1. H_2 en base ampliada

Ya vimos que la **base mínima** (espacial) para una molécula de H_2 la podemos escribir según $\{1s_A, 1s_B\}$. Esto es así ya que cada átomo de H tiene **1 electrón** y por lo tanto con un orbital $1s$ ya alcanza para describir a dicho electrón (recordar que en un orbital ns entran hasta 2 electrones). Ahora, si quisieramos mejorar un poco los cálculos podríamos agregar, por ejemplo, un orbital $2p$. Para un orbital p , recordemos que podemos tener un número de ocupación de hasta 6 electrones, distribuidos en las 3 proyecciones posibles del orbital p ($p_{1,0,-1}$ o bien $p_{x,y,z}$). Agregando un orbital $2p$, la base ahora quedaría escrita como $\{1s, 2p_i, 2p_j, 2p_k\}$ para cada Hidrógeno. Es decir que la **base total** quedaría de 16 elementos y, como vimos, este número es imposible de manejar sin una computadora (notar que la cantidad de determinantes de 2 electrones que podemos formar es de 120. Es decir que la matriz de CI nos quedaría de 120×120 )

Sin embargo, como una primera aproximación al problema, podemos agregar **1 solo orbital** a la base. De esta manera el problema se reduce significativamente ya que ahora la base tendrá “*solamente*” 8 elementos. En particular, el problema 8 nos dice que ahora agreguemos una **función** p_z a cada Hidrógeno. Gráficamente, esto sería agregar una función del tipo *dipolo*, tal como se muestra en la figura 1¹. Obviamente, elegimos el **sistema de coordenadas** de manera tal que el dipolo quede alineado con el eje z .

Habiendo agregado una función del tipo p_z a cada Hidrógeno, la base - espacial - ahora la escribimos según $\{1s_A, 1s_B, 2p_{zA}, 2p_{zB}\}$. Al igual que en el caso del H_2 , esta base **no es**

¹Recordar que los armónicos esféricos vienen representados por una esfera ($s \rightarrow L = 0$), un dipolo ($p \rightarrow L = 1$), un cuadrupolo ($d \rightarrow L = 2$), etc.

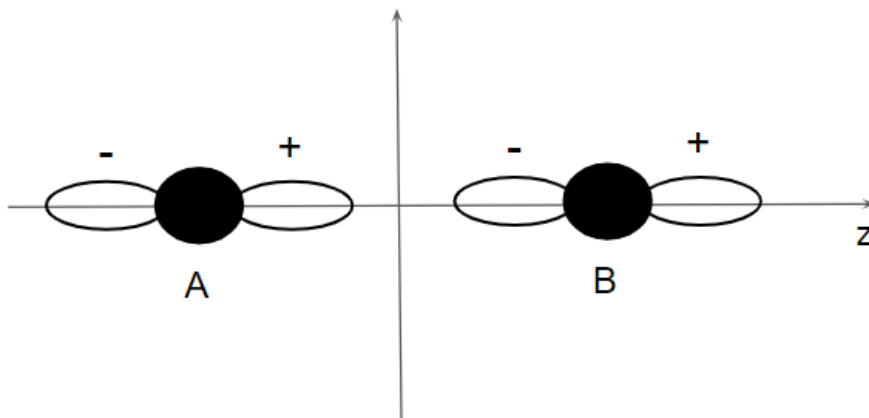


Figura 1: Molécula de H_2 con una función p_z en cada Hidrógeno.

ortonormal y por lo tanto vamos a proceder a ortonormalizarla (siempre está bueno tener una base ortonormal). Notemos que la base no es ortonormal ya que hay overlap entre las funciones:

$$\langle 1s_A | 1s_B \rangle = S, \quad \langle 2p_{zA} | 2p_{zB} \rangle = \tilde{S}, \quad \langle 1s_i | 2p_{zj} \rangle = \mathcal{S} \quad (1)$$

A su vez, por otro lado, esta base no tiene **paridad** bien definida:

$$\begin{aligned} \hat{\pi} |1s_A\rangle &= |1s_B\rangle, & \hat{\pi} |1s_B\rangle &= |1s_A\rangle \\ \hat{\pi} |2p_{zA}\rangle &= -|2p_{zB}\rangle, & \hat{\pi} |2p_{zB}\rangle &= -|2p_{zA}\rangle \end{aligned} \quad (2)$$

Por lo tanto la idea será armarnos una base **ortonormal** y con **paridad** bien definida. Para eso nos definimos las funciones

$$\begin{aligned} |I\rangle &= \frac{|1s_A\rangle + |1s_B\rangle}{\sqrt{2(1+S)}} & |II\rangle &= \frac{|2p_{zA}\rangle - |2p_{zB}\rangle}{\sqrt{2(1-\tilde{S})}} \\ |III\rangle &= \frac{|1s_A\rangle - |1s_B\rangle}{\sqrt{2(1-S)}} & |IV\rangle &= \frac{|2p_{zA}\rangle + |2p_{zB}\rangle}{\sqrt{2(1+\tilde{S})}} \end{aligned} \quad (3)$$

donde las funciones $|I\rangle, |II\rangle$ son pares mientras que $|III\rangle, |IV\rangle$ son impares; notemos que si hubiesemos definido las funciones como combinaciones de un orbital $1s$ junto con un orbital $2p$, esos estados **no tienen paridad bien definida**:

$$|\chi\rangle \sim (|1s_i\rangle + |2p_{zj}\rangle) \rightarrow \hat{\pi} |\chi\rangle \sim (|1s_j\rangle - |2p_{zi}\rangle) \neq (\pm 1) |\chi\rangle \quad (4)$$

A su vez, por otro lado,

$$\langle I | III \rangle = 0, \quad \langle II | IV \rangle = 0 \quad (5)$$

pero $\langle I | III \rangle \neq 0$. Por lo tanto, la base no es ortonormal (estamos cerca!) y por ende tendremos que ortonormalizarla. La no-ortonormalidad viene cuando calculamos elementos del tipo $\langle I | III \rangle$ y/o $\langle III | IV \rangle$, por lo tanto nos definimos las funciones ortonormales según

$$|1\rangle = c_1 |I\rangle + c_2 |II\rangle,$$

$$|2\rangle = c_3 |I\rangle + c_4 |II\rangle$$

$$|3\rangle = c_5 |III\rangle + c_6 |IV\rangle,$$

$$|4\rangle = c_7 |III\rangle + c_8 |IV\rangle \quad (6)$$

quedando así la base ortonormal con paridad bien definida $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle\}$ (x2 de spin). Notar que los estados $|1\rangle, |2\rangle$ son **pares** mientras que $|3\rangle, |4\rangle$ son **impares**.

A pesar que agregamos una función p_z a la base, la molécula de H_2 sigue teniendo 2 electrones. Por lo tanto la cantidad de determinantes de 2 partículas que nos podemos formar son $\binom{8}{2} = 28$. De estos 28 tenemos $\binom{2}{1}\binom{6}{1} = 12$ simplemente excitados y $\binom{2}{2}\binom{6}{2} = 15$ doblemente excitados, junto con el fundamental $|\Psi_0\rangle = |\bar{1}\bar{1}\rangle$. Sin embargo, no vamos a construirnos todos los determinantes, sino solo aquellos que **respeten la simetría del fundamental**. Para eso, primero notemos que el fundamental es tal que

$$|\bar{1}\bar{1}\rangle \longrightarrow \hat{\pi} = +1, \quad S = 0 \quad (7)$$

Por lo tanto solamente vamos a construir estados que tengan **paridad positiva** y **spin** $S = 0$. Para que los estados tengan paridad positiva, notemos que dichos estados **no deberán mezclar** estados $|1\rangle, |2\rangle$ con $|3\rangle, |4\rangle$. Entonces los posibles estados con paridad positiva que tenemos son

$$|12\rangle, |1\bar{2}\rangle, |\bar{1}2\rangle, |\bar{1}\bar{2}\rangle, |2\bar{2}\rangle, |34\rangle, |3\bar{4}\rangle, |\bar{3}4\rangle, |\bar{3}\bar{4}\rangle, |3\bar{3}\rangle, |4\bar{4}\rangle \quad (8)$$

De todos estos estados, veamos cuáles tienen $S = 0$:

- $S^2 |ab\rangle = (S^- S^+ + S_z + S_z^2) |ab\rangle = 2 |ab\rangle \longrightarrow S = 1$
- $S^2 |\bar{a}\bar{b}\rangle = 2 |\bar{a}\bar{b}\rangle \longrightarrow S = 1$
- $S^2 |a\bar{b}\rangle = \otimes \longrightarrow$ singlete $|^1\Psi\rangle$ ($S = 0$) y triplete $|^3\Psi\rangle$ ($S = 1$)
- $S^2 |a\bar{a}\rangle = 0$

Es decir que los que tienen $S = 0$ son

$$|2\bar{2}\rangle, |3\bar{3}\rangle, |4\bar{4}\rangle, |^1\Psi_{12}\rangle, |^1\Psi_{34}\rangle \quad (9)$$

con $|^1\Psi_{ab}\rangle = (|a\bar{b}\rangle - |\bar{a}b\rangle)/\sqrt{2}$. Por lo tanto la matriz de CI quedará de 6×6 , donde la función de onda $|\Phi_0\rangle$ viene dada por

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_{2\bar{2}} |2\bar{2}\rangle + c_{3\bar{3}} |3\bar{3}\rangle + c_{4\bar{4}} |4\bar{4}\rangle + c_{12} |^1\Psi_{12}\rangle + c_{34} |^1\Psi_{34}\rangle \quad (10)$$

2. HeH⁺ en base mínima

Hasta ahora venimos realizando cálculos de CI para moléculas **homonucleares**. Esto es, una molécula con núcleos del mismo tipo. El problema 9 plantea el caso contrario; nos piden realizar un cálculo de CI para una molécula **heteronuclear**, es decir una molécula compuesta por átomos distintos. Para estudiar este caso nos piden que analicemos el caso del HeH⁺ (figura 2), que es uno de los casos más simples para analizar.

La molécula de HeH⁺ posee 2 electrones, y por lo tanto la base atómica (espacial) mínima que podemos escribir será $\{1s_{He}, 1s_H\}$. Al igual que antes, esta base **no es ortonormal**. Sin

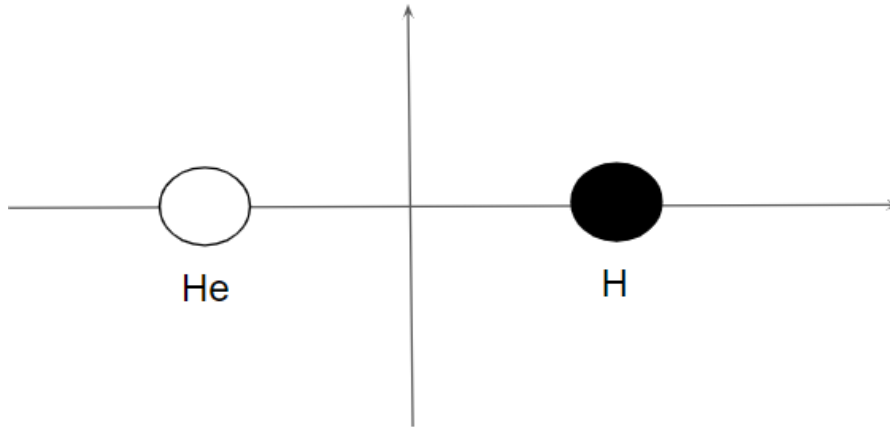


Figura 2: Molécula de HeH^+ .

embargo, podemos usar los **orbitales moleculares** ψ_1, ψ_2 (de ahora en más $|1\rangle$ y $|2\rangle$) que sí son ortonormales y se escriben según

$$|1\rangle = 0.1584 |1s_H\rangle + 0.91 |1s_{He}\rangle, \quad |2\rangle = 1.2156 |1s_H\rangle - 0.8324 |1s_{He}\rangle \quad (11)$$

De esta manera, la base (ahora sí ortonormal) nos queda escrita como $\{|1\rangle, |\bar{1}\rangle, |2\rangle, |\bar{2}\rangle\}$. A su vez, como el sistema posee 2 electrones, la cantidad de determinantes que nos podemos armar son 6.

La idea a continuación es construirnos la matriz de CI asociada al estado fundamental. A partir de la tabla que nos da el problema, podemos ver que el **estado fundamental** es el $|\bar{1}\bar{1}\rangle$. Dicho estado tiene $S = 0$ y por lo tanto nos vamos a concentrar solamente en aquellos estados que tengan $S = 0$. Notar que **paridad** no entra en juego acá ya que estamos estudiando una molécula heteronuclear. Por este motivo, la única simetría presente en la molécula es el spin.

Las únicas configuraciones con $S = 0$ son, además del fundamental, $|^1\Psi\rangle$ y $|2\bar{2}\rangle$, donde $|^1\Psi\rangle$ es el singlete. De esta forma la expansión de CI nos queda escrita como

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_1 |^1\Psi\rangle + c_2 |2\bar{2}\rangle \quad (12)$$

y la matriz de CI queda escrita como

$$\begin{pmatrix} E_0 & 0 & K_{12} \\ 0 & h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12} & \sqrt{2}(h_{12} + \langle 12|22\rangle) \\ K_{12} & \sqrt{2}(h_{12} + \langle 12|22\rangle) & 2h_{22} + J_{22} \end{pmatrix} \quad (13)$$

que, reemplazando los valores de las integrales mono y bi-electrónicas según la tabla, obtenemos que el autovalor más bajo resulta $\varepsilon_0 = -4.27931$. A partir de este valor podemos calcular, por ejemplo, la energía de correlación según

$$E_c = \varepsilon_0 - E_0 = -4.27931 + 4.272 = -0.00731 \quad (14)$$