

# Serie 4 - CI

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

### Tripletes del $H_2+p_z$ y $2H_2$

Como continuación del ejercicio 8 donde vimos qué pasaba con el estado fundamental si a la base mínima del  $H_2$  le agregábamos una función  $p_z$ , la idea en este problema (ejercicio 11) es ver qué pasa con el otro bloque, es decir con el de  $S = 1$ . Por otro lado, habiendo ya hecho la molécula de  $H_2$  vamos a ver qué sucede si consideramos **2 moléculas** de  $H_2$ . De esto trata el problema 13, el último de la guía.

## Índice

1. Estados tripletes del $H_2 + p_z$	1
1.1. Breve repaso del problema 8 . . . . .	1
1.2. Bloque triplete . . . . .	2
2. $2H_2$ en base mínima	2
3. Comentarios Ej 12	5

## 1. Estados tripletes del $H_2 + p_z$

### 1.1. Breve repaso del problema 8

El problema 8 consistía en estudiar la molécula de  $H_2$  pero en una base que no es la mínima. Para eso agregábamos una función  $p_z$  a cada Hidrógeno, quedando así la base **atómica** escrita como  $\{1s_A, 1s_B, 2p_{zA}, 2p_{zB}\}$ . Esta base, sin embargo, **no era ortonormal** ni tenía **paridad bien definida**. Para eso nos armábamos estados con paridad bien definida y que sean ortonormales, quedando así definida la base según los nuevos estados  $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle\}$  donde  $|1\rangle, |2\rangle$  eran **pares** mientras que  $|3\rangle, |4\rangle$  eran **impares**.

Este sistema consiste en 2 electrones ( $N = 2$ ) en una base de 8 elementos ( $2K = 8$ ), por lo tanto teníamos 28 determinantes posibles, siendo el  $|\Psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle$  el fundamental. A su vez, por otro lado, dicho estado fundamental tenía  $S = 0$  y  $\pi = +1$ . Estudiando la paridad y spin de los distintos estados habíamos llegado que los únicos estados que cumplían  $S = 0$  y  $\pi = +1$  eran

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

donde usamos que determinantes que mezclan estados  $|1\rangle, |2\rangle$  con  $|3\rangle, |4\rangle$  eran impares, y

$$\blacksquare S^2 |ab\rangle = (S^- S^+ + S_z + S_z^2) |ab\rangle = 2 |ab\rangle \longrightarrow S = 1$$

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

La idea a continuación es estudiar qué pasa con los estados que tiene  $S = 1$ .

## 1.2. Bloque triplete

A partir de los valores de spin para los distintos determinantes  $|ab\rangle$  podemos ver que pertenecerán al **triplete** aquellos estados que sean de la pinta

$$\{|ab\rangle, |\bar{a}\bar{b}\rangle, |^3\Psi_{ab}\rangle\} \quad (2)$$

con  $|^3\Psi_{ab}\rangle = (|a\bar{b}\rangle + |\bar{a}b\rangle)/\sqrt{2}$ . Estos estados, sin embargo, pueden tener paridad positiva o negativa; por lo tanto veamos qué paridad tiene cada estado para poder ordearlos adecuadamente. A su vez vamos a clasificar los estados según su paridad y su proyección de spin  $S_z$ :

$ 12\rangle$	$\hat{\pi}$	$S_z$	$ \bar{1}\bar{2}\rangle$	$\hat{\pi}$	$S_z$	$ ^3\Psi_{12}\rangle$	$\hat{\pi}$	$S_z$
$ 13\rangle$	+	1	$ \bar{1}\bar{3}\rangle$	+	-1	$ ^3\Psi_{13}\rangle$	+	0
$ 14\rangle$	-	1	$ \bar{1}\bar{4}\rangle$	-	-1	$ ^3\Psi_{14}\rangle$	-	0
$ 23\rangle$	-	1	$ \bar{2}\bar{3}\rangle$	-	-1	$ ^3\Psi_{23}\rangle$	-	0
$ 24\rangle$	-	1	$ \bar{2}\bar{4}\rangle$	-	-1	$ ^3\Psi_{24}\rangle$	-	0
$ 34\rangle$	+	1	$ \bar{3}\bar{4}\rangle$	+	-1	$ ^3\Psi_{34}\rangle$	+	0

(3)

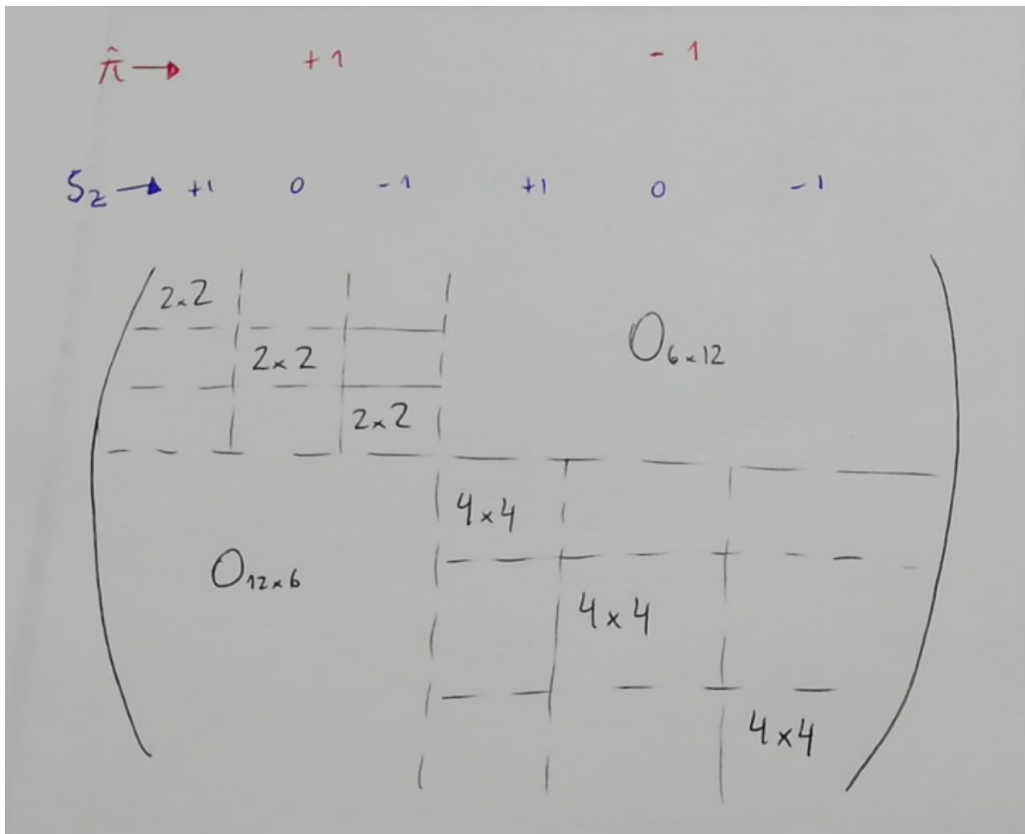
Notemos que son 18 estados, y del problema 8 teníamos 6 asociados al fundamental (5 + el fundamental) por lo tanto darían un total de 24 determinantes y no 28 como habíamos dicho al principio. ¿Qué pasó con los otros 4 estados que faltan ☹? Bueno, cuando armamos el fundamental nos armamos los estados de acuerdo a  $S = 0$  **Y** paridad positiva. Es decir que faltan aquellos estados que tienen  $S = 0$  **Y**  $\pi = -1$  que no son otra cosa más que los singletes  $|^1\Psi_{13}\rangle, |^1\Psi_{14}\rangle, |^1\Psi_{23}\rangle, |^1\Psi_{24}\rangle$ .

Acorde a (3) nos armamos la matriz de CI asociado al bloque triplete según la figura 1.

## 2. $2H_2$ en base mínima

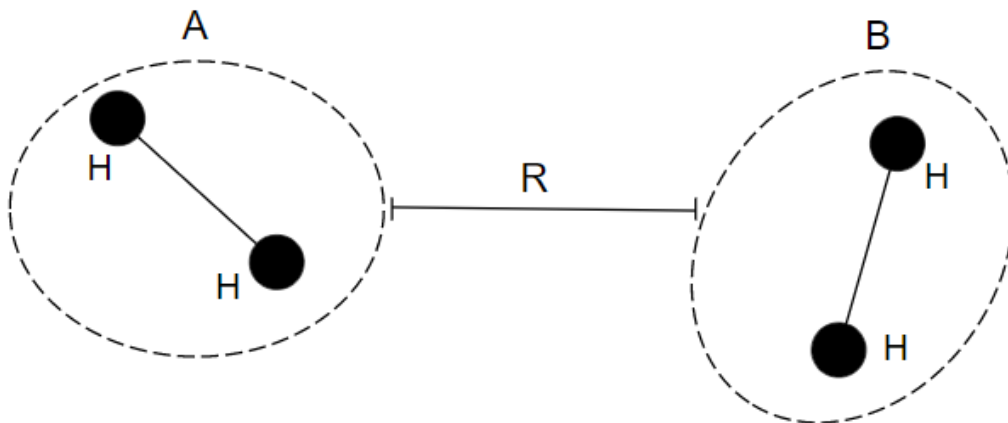
El objetivo en este problema es estudiar qué sucede cuando tenemos 2 moléculas de  $H_2$  **no interactuantes**. Que sean no interactuantes no es menor ya que (como vamos a ver) va a traer consecuencias a la hora de calcular la matriz de CI. Lo que veamos en esta sección está sacado - principalmente - de la sección 4.6 del Szabo; pero primero antes de meternos en esta discusión analicemos este sistema en cuanto a números de electrones, base, etc, tal como venimos haciendo.

De la molécula de  $H_2$  sabemos que la base atómica la podíamos escribir como  $\{|1s_A\rangle, |1s_B\rangle\}$  (donde  $A, B$  representaban a cada molécula de H) que luego de ortonormalizarla quedaba dada por  $\{|1\rangle, |2\rangle\}$  donde  $|1\rangle$  y  $|2\rangle$  eran par e impar respectivamente. A su vez, este sistema consistía de  $N = 2$  electrones (1 por cada Hidrógeno) en una base de  $2K = 4$  spines-orbitales y por lo tanto teníamos 6 determinantes posibles, siendo el  $|\Psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle$  el fundamental. En el caso de este sistema, donde tenemos **2 moléculas** de  $H_2$ , el mismo consta de  $N = 4$  electrones. A su vez, la base espacial para este sistema la podemos escribir como  $\{|1_A\rangle, |2_A\rangle, |1_B\rangle, |2_B\rangle\}$



**Figura 1:** Matriz de CI asociada al bloque triplete para la molécula de  $H_2$  con una función  $p_z$ .

(análogo al caso de un solo  $H_2$ . Ver figura 2) y por lo tanto habrán  $2K = 8$  elementos en la base. Notar que en este caso los índices  $A, B$  hacen referencia a **cada molécula de  $H_2$**  y no a cada Hidrógeno (son nombres simplemente).



**Figura 2:** Dos moléculas de  $H_2$  (A y B) separadas una distancia  $R$ .

Como el sistema consta de  $N = 4$  electrones en una base de  $2K = 8$  elementos, tendremos entonces  $\binom{8}{4} = 70$  determinantes posibles para armar! 😞. De estos 70 determinantes, los excitados serán

$$\#1 - \text{exc} = 16, \quad \#2 - \text{exc} = 36, \quad \#3 - \text{exc} = 16, \quad \#4 - \text{exc} = 1 \quad (4)$$

siendo el fundamental el  $|\Psi_0\rangle = |1_A \bar{1}_A 1_B \bar{1}_B\rangle$  y el estado cuadruple excitado el  $|2_A \bar{2}_A 2_B \bar{2}_B\rangle$ ,

donde el nombre *excitado* se debe entender como la cantidad de spines-orbitales que difieren con respecto al fundamental.

Sin embargo no hace falta calcular los 70 determinantes ya que vamos a explotar al máximo las simetrías de la molécula junto con las propiedades del sistema. Primero que todo notemos que el estado fundamental posee  $S = 0$ , por lo tanto los estados que estén en el bloque fundamental deberán tener  $S = 0$  también. Pero además en este caso el sistema  $2H_2$  posee otras propiedades que vamos a explotar. Acá va a entrar en juego, justamente, que las moléculas son **no interactuantes**, que esto se traduce en decir que  $R \rightarrow \infty$ . Veamos en detalle qué es lo que sucede con esta molécula:

🧐 Todas las integrales que involucren funciones de un  $H_2$  y del otro darán 0 ya que  $R \rightarrow \infty$ . Esto es, por ejemplo,

$$\begin{aligned} \langle 1_A \bar{1}_A 1_B \bar{1}_B | H | 2_A \bar{1}_A 1_B \bar{2}_B \rangle &= \langle 1_A(x_1) \bar{1}_B(x_4) | 2_A(x_1) \bar{2}_B(x_4) \rangle \\ &= \int d1d4 \chi_{1A}^* \chi_{\bar{1}B}^* r_{14}^{-1} \chi_{2A} \chi_{\bar{2}B} = 0, \quad r_{14} \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (5)$$

🧐 Excitaciones cuádruples no van a entrar en juego: **cada molécula** de  $H_2$  admite **hasta 2 excitaciones**. Ahora, si pensamos a **todo el sistema** como 2 moléculas, entonces si ambas moléculas estuviesen doblemente excitadas, eso sería tener una excitación cuarta. Pero esto no sería correcto con decir que el resultado es *consistente en tamaño* (i.e. aditivo). Dicho de otra manera, si decimos que el sistema se comporta como 2 moléculas de  $H_2$ , entonces tener excitaciones cuartas no sería consistente ya que, originalmente, cada molécula de  $H_2$  admite hasta 2 excitaciones y no 4. Esto se traduce en preguntarnos si la energía de este sistema ( $2H_2$ ) es lo mismo que dos veces la energía del sistema  $H_2$ . Como veremos al final, vamos a ver que esto no es así justamente por la inconsistencia en tamaño.

🧐 Asimismo, los estados simplemente excitados y triplemente excitados tampoco entrarán en juego dada la simetría del problema.

De esta manera, los **únicos** estados que tenemos son

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_1 |2_A \bar{2}_A 1_B \bar{1}_B\rangle + c_2 |1_A \bar{1}_A 2_B \bar{2}_B\rangle \quad (6)$$

Pero antes de seguir, veamos otra forma de argumentar por qué estos son los únicos estados presentes. Para eso vamos a pensar que el estado fundamental lo podemos escribir como

$$|\Psi_0\rangle = |1_A \bar{1}_A 1_B \bar{1}_B\rangle = |1\bar{1}\rangle_A \otimes |1\bar{1}\rangle_B \quad (7)$$

🌳 Las excitaciones **simples** podrían ser en  $A$  o en  $B$ . Pero por la simetría de cada monómero (cada molécula de  $H_2$ ) eso da 0 (análogo al caso de un solo  $H_2$ . Por ejemplo  $|12\rangle$  es impar).

🌳 Las excitaciones **dobles** podrían ser o bien ambas en un monómero, o una y una (una excitación en  $A$  y otra en  $B$ ):

🔻 En un mismo monómero  $\rightarrow$  o bien  $|2_A \bar{2}_A 1_B \bar{1}_B\rangle$  o bien  $|1_A \bar{1}_A 2_B \bar{2}_B\rangle$ , que son efectivamente los estados permitidos (igual que el problema 6).

▼ En distintos monómeros  $\rightarrow |1_A \bar{2}_A 1_B \bar{2}_B\rangle$  (por ejemplo). Sin embargo esto da 0, ya sea pensándolo como excitaciones simples de cada monomero ( $\langle 1\bar{1} | H | 1\bar{2} \rangle = \langle \text{par} | H | \text{impar} \rangle = 0$ ) o bien pensando a la molécula como un todo (difieren en 2 spines-orbitales  $\Rightarrow$  el elemento de matriz es proporcional a  $\langle \bar{1}_A \bar{1}_B | \bar{2}_A \bar{2}_B \rangle \sim \int \dots r_{14}^{-1} \dots = 0$ )

🌳 Las excitaciones **triples** se mueren por el mismo argumento que las simples.

🌳 La excitación **cuádruple** no entra en juego por lo dicho anteriormente.

De esta manera obtenemos lo mismo que antes,

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_1 |2_A \bar{2}_A 1_B \bar{1}_B\rangle + c_2 |1_A \bar{1}_A 2_B \bar{2}_B\rangle \quad (8)$$

A continuación veamos cuánto da la **energía de correlación** para ver si obtenemos 2 veces lo mismo que una molécula de  $H_2$ . Para eso ensanguchamos  $(H - E_0) |\Phi_0\rangle = E_c |\Phi_0\rangle$  con las tres funciones de la base, llegando así al sistema

$$\begin{aligned} E_c &= K_{12}(c_1 + c_2) \\ c_1 E_c &= K_{12} + c_1 \Gamma + c_2 \Delta_{12} \\ c_2 E_c &= K_{12} + c_1 \Delta_{12} + c_2 \Gamma \end{aligned} \quad (9)$$

donde  $E_0 = 2(2h_{11} + J_{11})$ ,  $\Gamma = 2h_{22} + J_{22} - (2h_{11} + J_{11})$  y  $\Delta_{12} = 0$ . Resolviendo el sistema llegamos a que

$$c_1 = c_2 = \frac{K_{12}}{E_c - \Gamma}, \quad E_c = \frac{\Gamma \pm \sqrt{\Gamma^2 + 8K_{12}^2}}{2} \quad (10)$$

Si recordamos la  $E_c$  para el caso de **una sola molécula** de  $H_2$ , habíamos obtenido que

$$E_c^{(H_2)} = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}, \quad 2\Delta = 2h_{22} + J_{22} - (2h_{11} + J_{11}) \quad (11)$$

Identificando  $\Gamma = 2\Delta$  podemos reescribir la  $E_c$  para este problema, en cuyo caso obtenemos que

$$E_c^{(2H_2)} = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + 2K_{12}^2} \quad (12)$$

Como podemos ver, la energía **no es** dos veces la de una sola molécula,

$$E(2H_2) \neq 2E(H_2) \quad (13)$$

por lo tanto hay inconsistencia en tamaño.

### 3. Comentarios Ej 12

Este problema plantea que hagamos CI para una molécula  $\chi_2$  con 6 electrones. Estos 6 electrones son **totales**, es decir que todo el sistema tiene 6 electrones y no **cada átomo**  $\chi$ . Un ejemplo de esto podrían ser dos moléculas de Li (3 electrones c/u).

*Ayuda:* La base atómica mínima para este sistema es  $\{1s_A, 2s_A, 1s_B, 2s_B\} \rightarrow$  base molecular  $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle\}$ .