

Estructura de la materia 3

Serie 6 – Interacción de Configuraciones.

Cátedra: Marta Ferraro

1^{er} Cuatrimestre de 2006

1. Una base mínima para el benceno consiste de 72 espín-orbitales. Calcule el tamaño de la matriz de CI completa formada por los elementos de matriz del hamiltoniano entre determinantes. ¿Cuántos determinantes monoexcitados hay? ¿Cuántos doblemente excitados?
2. Para la molécula de H₂:
 - a) Justifique el bloque al que pertenece el fundamental de la matriz de CI en base mínima es de 2x2 y no de 6x6.
 - b) Calcule la energía de correlación.
3. Usando los datos de la tabla del problema 8 práctica 3, obtenga las curvas de disociación del H₂ en base mínima empleando *full* CI. ¿Cuál es la distancia de equilibrio para el estado fundamental? ¿Cuál es la distancia de equilibrio para los estados excitados?
4. Suponga que a la base mínima de funciones 1s del H₂ se le agrega una función tipo p_z sobre cada H (z es el eje internuclear).
 - a) Construya todas las funciones orbitales posibles y clasifíquelas de acuerdo con la simetría del problema.
 - b) Construya todos los determinantes de dos electrones que tengan la misma simetría que el estado fundamental (es decir, determine la dimensión del bloque de la matriz CI al que pertenece el fundamental).
5. Escriba la matriz de CI del HeH⁺ para las 3 configuraciones con S=0 (base mínima). Si es posible, encuentre el autovalor más bajo de la matriz de CI. ¿A qué corresponde?

Orbitales moleculares

$$\psi_1(\mathbf{r}) = 0.91\phi_{1sHe}(\mathbf{r}) + 0.1584\phi_{1sH}(\mathbf{r})$$

$$\psi_2(\mathbf{r}) = -0.8324\phi_{1sHe}(\mathbf{r}) + 1.2156\phi_{1sH}(\mathbf{r})$$

Integrales mono- y bi- electrónicas

	Base atómica (1 se refiere al 1sHe y 2 al 1sH)	Base molecular (1 se refiere a ψ_1 y 2 a ψ_2)
h_{11}	-2.6442	-2.6158
h_{12}	-1.5113	0.1954
h_{22}	-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

6. Muestre que

$$\sum_{ct} c_c^t \langle \Psi_a^r | H - E_0 | \Psi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_a^r | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{acd}^{rtu} \langle \Psi_a^r | H | \Psi_{acd}^{rtu} \rangle = E_{\text{corr}} c_a^r$$

donde los coeficientes “c” son los de la expansión de CI y donde E_0 es la energía de Hartree Fock.

7. Para el caso especial de un sistema de 2 electrones, el uso de orbitales naturales reduce drásticamente el tamaño de la expansión de full CI. Si χ_1 es el orbital ocupado de HF, y χ_r , $r=2,3,\dots,K$ son los orbitales vacantes, la expansión del singlete normalizado de full CI será:

$$|{}^1\Phi_0\rangle = c_0 |1\bar{1}\rangle + \sum_{r=2}^K c_1^r |{}^1\Psi_1^r\rangle + \frac{1}{2} \sum_{r=2}^K \sum_{s=2}^K c_{11}^{rs} |{}^1\Psi_{11}^{rs}\rangle$$

donde se están usando configuraciones singlete simple y doblemente excitadas.

- a) Mostrar que $|{}^1\Phi_0\rangle$ se puede expresar como:

$$|{}^1\Phi_0\rangle = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K C_{ij} |\chi_i \bar{\chi}_j\rangle$$

donde \mathbf{C} es una matriz simétrica de $K \times K$.

- b) Mostrar que

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{2} \sum_{ij} (\mathbf{C}\mathbf{C}^t)_{ij} [\chi_i(\mathbf{x})\chi_j^*(\mathbf{x}') + \bar{\chi}_i(\mathbf{x})\bar{\chi}_j^*(\mathbf{x}')]]$$

c) Sea \mathbf{U} la transformación unitaria que diagonaliza \mathbf{C} , con autovalores d_i . Mostrar que $\mathbf{U} + \mathbf{C}\mathbf{C} + \mathbf{U} = \mathbf{d}^2$

d) Mostrar que

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{2} \sum_i d_i [\zeta_i(\mathbf{x})\zeta_i^*(\mathbf{x}') + \bar{\zeta}_i(\mathbf{x})\bar{\zeta}_i^*(\mathbf{x}')]]$$

donde $\zeta = \chi \mathbf{U}$. De esta forma, \mathbf{U} diagonaliza la matriz densidad reducida ρ , y por lo tanto los ζ son orbitales naturales para el sistema de 2 electrones.

e) Finalmente, como \mathbf{C} es simétrica, \mathbf{U} puede elegirse real. Mostrar que en función de los orbitales naturales, $|\Phi_0\rangle$ puede escribirse como

8. Se efectúa un cálculo Hartree Fock irrestricto (UHF) para un sistema de 2 electrones usando una base atómica de 2 elementos. Se obtienen las energías orbitales $(\epsilon_1^\alpha, \epsilon_1^\beta, \epsilon_2^\alpha, \epsilon_2^\beta)$, los orbitales moleculares $(\psi_1^\alpha, \psi_1^\beta, \psi_2^\alpha, \psi_2^\beta)$ y las integrales bi-electrónicas. El estado fundamental está dado por el determinante de capa abierta:

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1^\alpha \alpha \psi_1^\beta \beta\rangle$$

Construya el estado asociado que corresponde a $S=0$

Calcule E_{corr} (considerando sólo estados con $S=0$) despreciando las configuraciones monoexcitadas.

9. Se tienen 2 moléculas de H_2 no interactuantes. A través de un cálculo full CI del sistema (utilizando base mínima para ambas moléculas), obtener la energía de correlación. ¿La energía obtenida es el doble de la de una molécula? Muestre que si sólo se permiten para el sistema compuesto excitaciones dobles, el resultado no es consistente en tamaño.