

Estructura de la materia 3
Serie 5 - Hartree-Fock.
Cátedra Horacio Grinberg.
Verano 2006

1. Muestre que para un operador de un cuerpo Θ_1 ,

$$\langle \Psi_a^r | \Theta_1 | \Psi_b^s \rangle = \begin{cases} = 0 & \text{si } a \neq b, r \neq s \\ = \langle r | h | s \rangle & \text{si } a = b, r \neq s \\ = -\langle b | h | a \rangle & \text{si } a \neq b, r = s \\ = \sum_{c(ocu)}^N \langle c | h | c \rangle - \langle a | h | a \rangle + \langle r | h | r \rangle & \text{si } a = b, r = s \end{cases}$$

2. 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?

3. Muestre

a) que la matriz de CI completa para la molécula H_2 en base mínima es:

$$H = \begin{pmatrix} \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle \bar{1} | h | \bar{1} \rangle + \langle \bar{1} | \bar{1} \rangle & \langle \bar{1} | \bar{2} \rangle \\ \langle \bar{2} | \bar{1} \rangle & \langle 2 | h | 2 \rangle + \langle \bar{2} | h | \bar{2} \rangle + \langle \bar{2} | \bar{2} \rangle \end{pmatrix}$$

con $\begin{cases} |1\rangle = |\phi_1 \alpha\rangle & |\bar{1}\rangle = |\phi_1 \beta\rangle \\ |2\rangle = |\phi_2 \alpha\rangle & |\bar{2}\rangle = |\phi_2 \beta\rangle \end{cases}$

$$\phi_1 = [2(1+S)]^{-1/2} (1s_A + 1s_B)$$

donde $\phi_2 = [2(1-S)]^{-1/2} (1s_A - 1s_B)$

$$S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$$

b) que integrando las coordenadas de espín la matriz de CI queda:

$$H = \begin{bmatrix} 2h_{11} + J_{11} & K_{12} \\ K_{12} & 2h_{22} + J_{22} \end{bmatrix}$$

c) ¿Por qué en el punto **b)** se ha escrito una matriz de dimensión 2 (y no de dimensión 6)?

d) Muestre que el estado triplete $|^3\Psi_1^2\rangle$ y el estado singlete $|^1\Psi_1^2\rangle$ (del bloque vacante) son tales que $\langle H \rangle = h_{11} + h_{22} + J_{12} \pm K_{12}$. Muestre que la energía del triplete es más baja que la del singlete.

4. Muestre que la expansión de las energías orbitales en términos de los espín-orbitales de Hatree-Fock se puede convertir, para un sistema de capa cerrada, a la expresión:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_b^n (2J_{bi} - K_{bi}), \text{ donde } n \text{ (igual a } N/2, \text{ con } N \text{ el número de electrones del sistema) es}$$

el número de orbitales espaciales ocupados.

5. Muestre que

- a) el elemento de matriz general del operador de Fock tiene la forma:

$$f_{ij} = \langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | h | \chi_j \rangle + \sum_{b(ocu)} \langle \chi_i \chi_b || \chi_j \chi_b \rangle$$

- b) el operador de Fock es hermítico probando la hermiticidad del elemento de matriz f_{ij} .

6. Potencial de Ionización: Considerando un estado ionizado del sistema en el cual un electrón ha sido sacado del espín-orbital χ_a del estado de Hartree-Fock $|\Psi_0^N\rangle$,

$$|\Psi_0^{N-1}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_{a-1} \chi_{a+1} \dots \chi_N\rangle$$

Demuestre que la energía necesaria para este proceso de ionización IP es ,

$$E_0^N - E_0^{N-1} = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b(ocu)}^N \langle ab || ab \rangle = \varepsilon_a$$

7. Doble ionización : Muestre que la energía requerida para mover un electrón de χ_c y uno de χ_d para producir el determinante $|\Psi_{cd}^{N-2}\rangle$ es :

$$-\varepsilon_c - \varepsilon_d + \langle cd || cd \rangle - \langle cd || dc \rangle.$$

8. Muestre que la afinidad electrónica EA es

$$EA = {}^N E_0 - {}^{N+1} E^r = -\langle r | h | r \rangle - \sum_b \langle rb || rb \rangle = -\varepsilon_r$$