

Estructura de la materia 3

Serie 4 - Interacción de Configuraciones.

Cátedra: Marta Ferraro

Curso de verano de 2010

- 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?
- Analice si en un subespacio del espacio de estados de un sistema físico, la solución óptima desde el punto de vista variacional coincide con la que corresponde a diagonalizar el hamiltoniano proyectado en el subespacio en cuestión.
- Considere la molécula H_2 en base mínima:
 - Discuta en cuántos bloques se puede separar la matriz de CI Completo (*full CI*) empleando la simetría espacial y de espín de los orbitales.
 - Muestre que el bloque de la matriz de CI Completo asociado al estado fundamental es:

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

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

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

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

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

- Muestre que integrando las coordenadas de espín la matriz de CI queda:

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

Calcule la energía de correlación para el estado fundamental.

- ¿Por qué en el punto **b**) se ha escrito una matriz de dimensión 2 (y no de dimensión 6)?
- 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. Usando los datos de la tabla del problema 8 práctica 3, obtenga las curvas de disociación del H_2 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?
5. Suponga que a la base mínima de funciones 1s del H_2 se le agrega una función tipo p_z sobre cada H (z es el eje internuclear).
- Construya una base de orbitales posibles que tengan la simetría de la molécula. Clasifíquelos según su simetría.
 - Construya todos los determinantes de dos electrones que tengan la misma simetría que el estado fundamental (determine la dimensión del bloque de la matriz CI al que pertenece el fundamental).
6. 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

7. 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.

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:

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

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

b) 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.