

Estructura de la materia 3
Serie 4 – Interacción de Configuraciones.
Cátedra: Mónica Pickholz
Curso Primer Cuatrimestre 2021

Configuraciones espín adaptadas.

1. Usando el método del operador proyección reobtenga las configuraciones espín adaptadas (combinaciones lineales de funciones unideterminantales) para un sistema de dos electrones.
2. Usando el método del operador proyección determine las configuraciones espín adaptadas para un sistema de tres electrones. ¿Cuáles son las configuraciones unideterminantales que son automáticamente autofunciones de S^2 ?
3. Generalice el problema 5 de la práctica 2 pero para el caso en que se tienen 2 estados distintos $|n, s, m\rangle$ y $|n', s, m\rangle$ (ambos autoestados simultáneos de los operadores \hat{S}^2 y \hat{S}_z con autovalores $s(s+1)$ y m). Verifique que en este caso también se cumple que:
$$\langle n', s, m | \hat{H} | n, s, m \rangle = \langle n', s, m+1 | \hat{H} | n, s, m+1 \rangle$$
 (donde $-s \leq m \leq s-1$)

Interacción de Configuraciones.

4. 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?
5. 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.
6. Considere la molécula H_2 en base mínima:
 - a) Discuta en cuántos bloques se puede separar la matriz de CI Completo (*full CI*) empleando la simetría espacial y de espín de los orbitales.
 - b) Muestre que el bloque de la matriz de CI Completo asociado al estado fundamental es:

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

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

$$\begin{aligned} \phi_1 &= [2(1+S)]^{-1/2}(1s_A + 1s_B) \\ \text{donde } \phi_2 &= [2(1-S)]^{-1/2}(1s_A - 1s_B) \\ S &= \langle 1s_A | 1s_B \rangle \end{aligned}$$

c) 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.

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

e) 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.

7. 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?

8. 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).

- 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).

9. 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

$$\begin{aligned} \psi_1(\mathbf{r}) &= 0.91\phi_{1sHe}(\mathbf{r}) + 0.1584\phi_{1sH}(\mathbf{r}) \\ \psi_2(\mathbf{r}) &= -0.8324\phi_{1sHe}(\mathbf{r}) + 1.2156\phi_{1sH}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

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

10. 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.

11. Suponga que se ha efectuado un cálculo Hartree Fock para la molécula de H_2 con la base de funciones atómicas descrita en el problema 8, obteniéndose los correspondientes orbitales moleculares de Hartree-Fock y sus energías orbitales:

a) Halle los elementos de matriz del bloque triplete de la matriz CI del sistema (suponiendo conocidas todas las integrales mono y bielectrónicas entre orbitales moleculares). ¿En cuántos sub-bloques se puede subdividir dicho bloque?

b) ¿Qué significado tienen los autovalores de dicha matriz?

12. Resuelva los puntos del problema anterior pero para cierto sistema molecular X_2 con 6 electrones y en el cual del cálculo Hartree Fock se han obtenido nuevamente 4 orbitales moleculares espaciales.

13. 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.