Configuración de Interacciones (CI)

Solución exacta de la ecuación de Schrödinger

1- *Möller-Plesset (MP)*

Aún no hemos obtenido la solución exacta de la ecuación de ***Schrödinger***

$$\mathscr{H}|\Phi_0\rangle = \mathscr{E}_0|\Phi_0\rangle$$

Sino una función aproximada, $|\psi_0\rangle$, autofunción exacta del

Hamiltoniano de Hartree

$$\mathscr{H}_0 = \sum_{i=1}^{N} f(i)$$

con ***f(i)*** operador de Fock de electrón ***i***, y autovalor $\sum_a \varepsilon_a$

Por lo tanto, cualquier determinante de spin orbitales $\{\chi_i\}$ es autofunción de $\boldsymbol{H_0}$

En el contexto de la teoría de perturbaciones de Möller-Plesset (MP), esos determinantes de spin orbitales forman un conjunto completo de autofunciones de $\boldsymbol{H_0}$.

Entonces la energía exacta se puede escribir como

$$\mathscr{E}_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \cdots$$ con:

$$E_0^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a$$ y $$\mathscr{H}_0|\Psi_0\rangle = E_0^{(0)}|\Psi_0\rangle$$

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{V}$$

Si

$$\begin{aligned}\mathscr{V} &= \mathscr{H} - \mathscr{H}_0 \\ &= \sum_{i=1}^{N} h(i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^{N} f(i) \\ &= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^{N} v^{\mathrm{HF}}(i)\end{aligned}$$

Operador de Correlación electrónica

La energía de *Hartree-Fock* es:

$$\begin{aligned}E_0 &= \langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \mathscr{H}_0 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathscr{V} | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_a \varepsilon_a + \langle \Psi_0 | \mathscr{V} | \Psi_0 \rangle = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}\end{aligned}$$

y contiene la *corrección a primer orden* en la correlación electrónica

$$\langle \Psi_0 | \mathscr{V} | \Psi_0 \rangle = -\tfrac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab | | ab \rangle$$

Una forma de obtener la solución exacta es entonces, aplicar la Teoria de Perturbaciones de ***Rayleigh- Schrödinger. (MBPT)*** para un sistema de N partículas,

$$\mathscr{H} | \Phi_i \rangle = (\mathscr{H}_0 + \mathscr{V}) | \Phi_i \rangle = \mathscr{E}_i | \Phi_i \rangle$$

Se introduce un parámetro de orden $\boldsymbol{\lambda}$,

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \lambda \mathscr{V}$$

Y se desarrollan las ecuaciones para hallar autofunciones y autovalores exactos empleando una serie de Taylor en el parámetro $\boldsymbol{\lambda}$,

$$\mathscr{E}_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \cdots$$
$$|\Phi_i\rangle = |i\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \cdots$$

Los pasos sucesivos para encontrar las correcciones a la energía y función de onda a los distintos órdenes son conocidos (además es uno de los temas de final. PREGUNTA: es variacional?).

Por ejemplo, la corrección a la energía a 2do (***MP2***) y 3er orden (***MP3***) son:

$$E_i^{(2)} = \sum_n{}' \frac{\langle i|\mathscr{V}|n\rangle\langle n|\mathscr{V}|i\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_n{}' \frac{|\langle i|\mathscr{V}|n\rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

$$\begin{aligned} E_i^{(3)} &= \langle i|\mathscr{V}|\Psi_i^{(2)}\rangle \\ &= \sum_n{}' \langle i|\mathscr{V}|n\rangle\langle n|\Psi_i^{(2)}\rangle \\ &= \sum_n{}' \frac{\langle i|\mathscr{V}|n\rangle\langle n|\mathscr{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} - E_i^{(1)} \sum_n{}' \frac{\langle i|\mathscr{V}|n\rangle\langle n|\Psi_i^{(1)}\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \end{aligned}$$

Donde $\{|n>\}$ es un conjunto completo de ***autofunciones*** de $\mathscr{H}_0$

y

$$E_i^{(0)} = \langle i|\mathscr{H}_0|i\rangle$$
$$E_i^{(1)} = \langle i|\mathscr{V}|i\rangle$$
$$E_i^{(2)} = \langle i|\mathscr{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle$$
$$E_i^{(3)} = \langle i|\mathscr{V}|\Psi_i^{(2)}\rangle$$

Queda para lectura del estudiante (consultar bibliografía del curso) el conjunto de ecuaciones que determinan, para cada orden, las diferentes correcciones a la energía, $E_i^{(n)}$ y a la función de onda ψ_i^n.

2- *Forma exacta de la función de onda*

Supongamos un conjunto de funciones $\{\chi_i(x)\}$ completo. Cualquier función de una variable se puede desarrollar en ese conjunto

$$\Phi(x_1) = \sum_i a_i \chi_i(x_1)$$ donde a_i

es un coeficiente del desarrollo.

Cualquier función de 2 variables se escribe

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_i a_i(x_2)\chi_i(x_1)$$ los coeficientes ahora son funciones de una variable, x_2, que también se desarrolla en la base de funciones $\{\chi_i(x)\}$

$$a_i(x_2) = \sum_i b_{ij}\chi_j(x_2)$$ por lo tanto

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_{ij} b_{ij}\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)$$

ahora le pedimos que sea antisimétrica

$$\Phi(x_1, x_2) = -\Phi(x_2, x_1)$$ por lo tanto

$b_{ij} = -b_{ji}$ y $b_{ii} = 0$

$\phi(x_1, x_2) = \sum_i \sum_{j>i} b_{ij}[\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)] =$

$\sum_{i>j} 2^{1/2} b_{ij} \; |\chi_i \chi_j>$ son todos los posibles determinantes de 2 partículas.

Este argumento se extiende rápidamente a cualquier número de partículas, por ejemplo ***N***-electrones construidos en la base de spin-orbitales $\{\boldsymbol{\chi_i}(\boldsymbol{x})\}$

$$|\Phi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r|\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst}|\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \cdots$$

Se trata de la combinación lineal entre el estado de Hartree-Fock, $|\boldsymbol{\psi_0}>$, y todas las posibles excitaciones: simples, dobles, tripes, etc, hasta alcanzar el conjunto completo de posibles determinantes que se puede construir a partir de una base de spin orbitales.

Por lo tanto ese conjunto completo de determinantes; $\binom{2K}{N}$, $\{|\Psi_i\rangle\} = \{|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \ldots\}$ es una base para desarrollar cualquier función de *N-electrones*, ***en particular la autofunción exacta*** de la ecuación de ***Schrödinger.***

Las energías exactas del estado de Hartree-Fock y de todas las excitaciones, son autovalores de la matriz del Hamiltoniano, con elementos de matriz $\langle\Psi_i|\mathscr{H}|\Psi_j\rangle$

Formados con la ***base completa de determinantes de N electrones***:

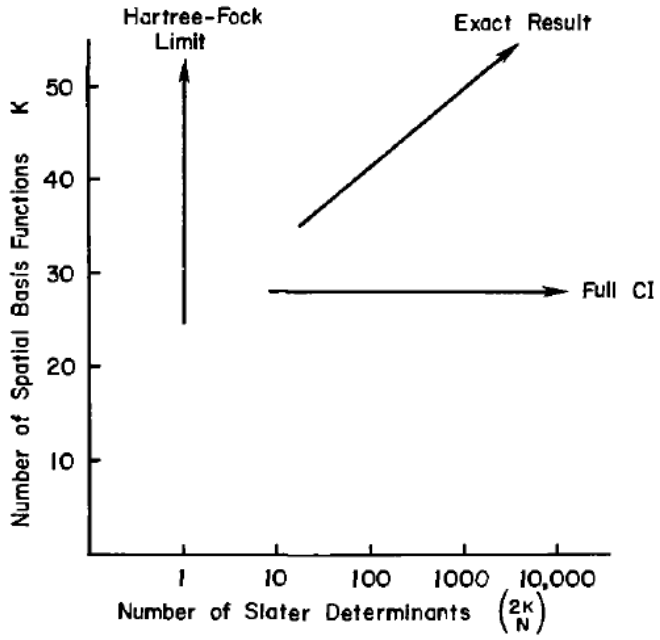
$\{|\Psi_i\rangle\}$.

Dado que cada determinante representa una configuración del sistema, el desarrollo de la autofunción exacta $|\boldsymbol{\phi}>$, *se llama de* ***configuración de interacciones (CI)***.

Si se incluyen *TODAS LAS CONFIGURACIONES*, se obtiene la solución exacta del Hamiltoniano modelo y se lo llama ***full CI (FCI)***,

La diferencia entre la energía exacta, $\boldsymbol{\varepsilon_0}$, y la energía *límite de Hartree-Fock*, $\boldsymbol{E_0}$ es la energía de correlación exacta del estado fundamental

$$E_{corr} = \mathscr{E}_0 - E_0$$



Teorema de Brioullin

Supongamos que en lugar de utilizar el conjunto completo de determinantes para describir el desarrollo **CI** de $|\phi_0>$, se utilizan solamente las excitaciones simples, la corrección sería

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r|\Psi_a^r\rangle$$

.

La matriz del Hamiltoniano, tomando una sola excitación simple, para aliviar cuentas,

$$\begin{pmatrix} \langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle & \langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_a^r\rangle \\ \langle\Psi_a^r|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle & \langle\Psi_a^r|\mathscr{H}|\Psi_a^r\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} = \mathscr{E}_0 \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix}$$

Los elementos diagonales son E_0, y la energía del sistema en el estado excitado $|\Psi_a^r>$ Los elementos no diagonales son:

$$\langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_a^r \rangle = \langle a|h|r\rangle + \sum_b \langle ab||rb\rangle = \langle \chi_a | f | \chi_r \rangle$$

Pero $|\chi_a>$ es ocupado y $|\chi_r>$ es vacante, por lo cual

$$\langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_a^r \rangle = 0$$

Es decir, el estado de HF ***no se mezcla*** con las excitaciones simples en los elementos de matriz del Hamiltoniano, aunque sí se mezcla con otras excitaciones, como por ejemplo: $< \Psi_a^r \ | H \ | \Psi_{ab}^{rs} >$ y por lo tanto, la ecuación matricial para hallar los coeficientes del desarrollo ***CI*** es

$$\begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & \langle \Psi_a^r | \mathscr{H} | \Psi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

(considerando una sola excitación simple. PREGUNTA: como sería la matriz si fueran varias excitaciones simples, por ejemplo 2)

CONFIGURACIÓN DE INTERACCIONES: CI

Como hemos visto, la energía de *Hartree Fock*, E_0 constituye la solución de la ecuación de Schrödinger cuando la función de onda que se busca consiste en **un solo determinante, en el límite de base completa**. La energía exacta de ecuación de Schrödinger,es . $\mathscr{E}_0$ Definimos la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta y la del estado de referencia de Hartree- Fock

$$E_{corr} = \mathscr{E}_0 - E_0$$

Como hemos visto, el número total de configuraciones (determinates) de N electrones para una base de 2K spin orbitales es $\binom{2K}{N}$

Por lo tanto, podemos utilizar la base completa de posibles configuraciones del sistema (determinantes) para desarrollar la función exacta, solución de la ecuación de Schrödinger

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r|\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b\\r<s}} c_{ab}^{rs}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c\\r<s<t}} c_{abc}^{rst}|\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d\\r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu}|\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \cdots$$

Que también se puede escribir en la forma:

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \left(\frac{1}{1!}\right)^2 \sum_{ar} c_a^r|\Psi_a^r\rangle + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{abrs} c_{ab}^{rs}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \sum_{\substack{abc\\rst}} c_{abc}^{rst}|\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \left(\frac{1}{4!}\right)^2 \sum_{\substack{abcd\\rstu}} c_{abcd}^{rstu}|\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \cdots$$

Esta expresión describe la llamada ***FULL CI, FCI***, que, por lo que vimos es justamente la **solución exacta por haber tomado la base completa de posibles estados y los coeficientes del desarrollo son únicos**.

Dado que el número de *posibles elecciones* ***de n electrones excitados*** de un total de **N** es $\binom{N}{n}$, y el número de orbitales virtuales que pueden ocupar es ***(2K-N)***, la cantidad de posibles virtuales de ***orden n*** que podemos elegir es

$\binom{2K-N}{n}$ y por lo tanto el número de *posibles* ***excitaciones de orden n*** para un sistema con 2K spin orbitales y N electrones es:

$\binom{N}{n}\binom{2K-N}{n}$ un número enorme, aún para moléculas pequeñas- ESTIMAR PARA CADA ORDEN el Número DE CONFIGURACIONES PARA K=100, N=10, que es una base medianamente aceptable para sistemas de N=10, CH4, H2O, NH3, HF, por ejemplo

En forma breve, la función CI la podemos escribir:

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + c_S|S\rangle + c_D|D\rangle + c_T|T\rangle + c_Q|Q\rangle + \cdots$$

1- no hay elementos de matriz del Hamiltoniano entre el estado de HF y las excitaciones SIMPLES por T. de Brioullin $(\text{i.e., } \langle\Psi_0|\mathscr{H}|S\rangle = 0)$

2- Tampoco $|\Psi_0\rangle$ ***se mezcla*** con las excitaciones Triples (T) ó superiores porque difieren en más de 2 spin-orbitales.

3- Ser cuidadosos con 2- ya que hay casos que **"parecen"** diferir en 2 spin orbitales y puede no ser así. Por ejemplo:

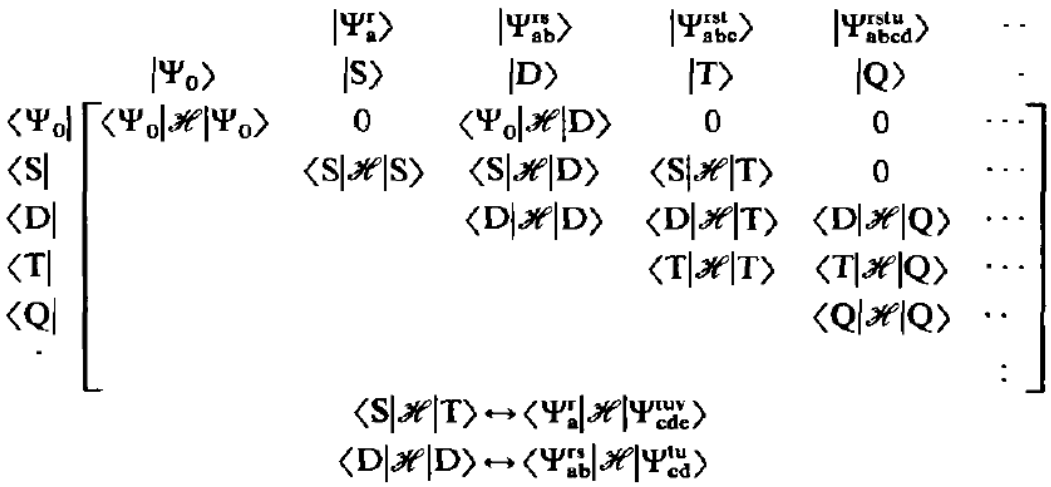
$$\langle D|\mathscr{H}|Q\rangle \leftrightarrow \langle\Psi_{ab}^{rs}|\mathscr{H}|\Psi_{cdef}^{tuvw}\rangle$$

Hay que *verificar si* los índices $a\ y\ b$ están incluidos en c, d, e, f . Lo mismo con $r\ y\ s$ y t, u, v, w

4-

Estructura de la matriz CI

BLOQUES: **S,** **D,** **T,** **Q**…….



5- Se espera que las excitaciones dobles sean las que más contribuyen a la correlación, porque son las primeras que se acoplan con el estado HF, en la matriz del Hamiltoniano.

6- Algunos elementos de matriz del Hamiltoniano ***H***.

SINGLE EXCITATIONS

$$\langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_a^r \rangle = 0$$

$$\langle {}^1\Psi_a^r | \mathscr{H} - E_0 | {}^1\Psi_b^s \rangle = (\varepsilon_r - \varepsilon_a)\delta_{rs}\delta_{ab} - (rs|ba) + 2(ra|bs)$$

DOUBLE EXCITATIONS

$$\langle \Psi_0 | \mathscr{H} | {}^1\Psi_{aa}^{rr} \rangle = K_{ra}$$

$$\langle \Psi_0 | \mathscr{H} | {}^1\Psi_{aa}^{rs} \rangle = 2^{1/2}(sa|ra)$$

$$\langle \Psi_0 | \mathscr{H} | {}^1\Psi_{ab}^{rr} \rangle = 2^{1/2}(rb|ra)$$

$$\langle \Psi_0 | \mathscr{H} | {}^A\Psi_{ab}^{rs} \rangle = 3^{1/2}((ra|sb) - (rb|sa))$$

$$\langle \Psi_0 | \mathscr{H} | {}^B\Psi_{ab}^{rs} \rangle = (ra|sb) + (rb|sa)$$

$$\langle {}^1\Psi_{aa}^{rr} | \mathscr{H} - E_0 | {}^1\Psi_{aa}^{rr} \rangle = 2(\varepsilon_r - \varepsilon_a) + J_{aa} + J_{rr} - 4J_{ra} + 2K_{ra}$$

$$\langle {}^1\Psi_{aa}^{rs} | \mathscr{H} - E_0 | {}^1\Psi_{aa}^{rs} \rangle = \varepsilon_r + \varepsilon_s - 2\varepsilon_a + J_{aa} + J_{rs} + K_{rs} - 2J_{sa} - 2J_{ra} + K_{sa} + K_{ra}$$

$$\langle {}^1\Psi_{ab}^{rr} | \mathscr{H} - E_0 | {}^1\Psi_{ab}^{rr} \rangle = 2\varepsilon_r - \varepsilon_a - \varepsilon_b + J_{rr} + J_{ab} + K_{ab} - 2J_{rb} - 2J_{ra} + K_{rb} + K_{ra}$$

$$\langle {}^A\Psi_{ab}^{rs} | \mathscr{H} - E_0 | {}^A\Psi_{ab}^{rs} \rangle = \varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b + J_{ab} + J_{rs} - K_{ab} - K_{rs} - J_{sb} - J_{sa} - J_{rb} - J_{ra} + \tfrac{3}{2}(K_{sb} + K_{sa} + K_{rb} + K_{ra})$$

$$\langle {}^B\Psi_{ab}^{rs} | \mathscr{H} - E_0 | {}^B\Psi_{ab}^{rs} \rangle = \varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b + J_{ab} + J_{rs} + K_{ab} + K_{rs} - J_{sb} - J_{sa} - J_{rb} - J_{ra} + \tfrac{1}{2}(K_{sb} + K_{sa} + K_{rb} + K_{ra})$$

$$\langle {}^A\Psi_{ab}^{rs} | \mathscr{H} | {}^B\Psi_{ab}^{rs} \rangle = (3/4)^{1/2}(K_{sb} - K_{sa} - K_{rb} + K_{ra})$$

Normalización intermedia

El coeficiente $\mathbf{c_0}$ en el desarrollo CI es sin duda el más grande. La normalización intermedia consiste en determinar los coeficientes de ese desarrollo respecto a $\mathbf{c_0}$.

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{ct} c_c^t |\Psi_c^t\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle + \sum_{\substack{c<d<e \\ t<u<v}} c_{cde}^{tuv} |\Psi_{cde}^{tuv}\rangle + \sum_{\substack{c<d<e<f \\ t<u<v<w}} c_{cdef}^{tuvw} |\Psi_{cdef}^{tuvw}\rangle + \cdots$$

Y por lo tanto

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 + \sum_{ct} (c_c^t)^2 + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} (c_{cd}^{tu})^2 + \cdots$$

y

$$\langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$$

Buscamos la energía exacta que corresponde a

$$\mathscr{H}|\Phi_0\rangle = \mathscr{E}_0|\Phi_0\rangle$$ y $$(\mathscr{H} - E_0)|\Phi_0\rangle = (\mathscr{E}_0 - E_0)|\Phi_0\rangle = E_{\text{corr}}|\Phi_0\rangle$$

Por lo cual

$$\langle\Psi_0|\mathscr{H} - E_0|\Phi_0\rangle = E_{\text{corr}}\langle\Psi_0|\Phi_0\rangle = E_{\text{corr}}$$

Y significa encontrar la solución de

$$\langle\Psi_0|\mathscr{H} - E_0|\Phi_0\rangle = \langle\Psi_0|\mathscr{H} - E_0\left(|\Psi_0\rangle + \sum_{ct} c_c^t|\Psi_c^t\rangle + \sum_{\substack{c<d\\t<u}} c_{cd}^{tu}|\Psi_{cd}^{tu}\rangle + \cdots\right)$$
$$= \sum_{\substack{c<d\\t<u}} c_{cd}^{tu}\langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_{cd}^{tu}\rangle$$

Donde se utilizó el teorema de Brioullin. EL resultado final es sumamente interesante

$$E_{\text{corr}} = \sum_{\substack{a<b\\r<s}} c_{ab}^{rs}\langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$$

es decir, la correlación se debe al acoplamiento entre el estado de HF y las excitaciones dobles. Esto no significa que el resto de las excitaciones no deben tenerse en cuenta, al contrario, son necesarias para obtener los c_{ab}^{rs} , por ejemplo

$$\langle\Psi_a^r|\mathscr{H} - E_0|\Phi_0\rangle = E_{\text{corr}}\langle\Psi_a^r|\Phi_0\rangle$$

es decir

$$\sum_{ct} c_c^t\langle\Psi_a^r|\mathscr{H} - E_0|\Psi_c^t\rangle + \sum_{\substack{c<d\\t<u}} c_{cd}^{tu}\langle\Psi_a^r|\mathscr{H}|\Psi_{cd}^{tu}\rangle + \sum_{\substack{c<d<e\\t<u<v}} c_{cde}^{tuv}\langle\Psi_a^r|\mathscr{H}|\Psi_{cde}^{tuv}\rangle$$

$$= E_{\text{corr}}c_a^r$$

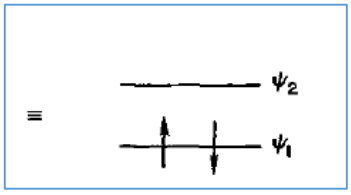
En esta última expresión es claro que los coeficientes del desarrollo se relacionan entre sí y por lo tanto hay que obtener y resolver en forma simultánea las ecuaciones correspondientes a cada una de las excitaciones incluidas en desarrollo CI: excitaciones simples, dobles, triples, etc.

Resolvamos H_2 en base mínima.

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_1^2|2\bar{1}\rangle + c_{\bar{1}}^{\bar{2}}|1\bar{2}\rangle + c_{\bar{1}}^{2}|12\rangle + c_1^{\bar{2}}|\bar{2}\bar{1}\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|2\bar{2}\rangle$$

Con $|\Psi_0\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\rangle = |1\bar{1}\rangle$

(recordemos:



Dado que el estado de HF es **singlete**, solo contribuyen a la correlación las excitaciones con simetría de spin **singlete**. (PREGUNTA: por qué?).

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_1^2|^1\Psi_1^2\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}|2\bar{2}\rangle$$ con

$$|^1\Psi_1^2\rangle = 2^{-1/2}(|1\bar{2}\rangle + |2\bar{1}\rangle)$$

Los elementos de matriz $< {}^1\Psi_1^2 \,|H|\, \Psi_0 >=< {}^1\Psi_1^2 \,|H|\, 2\bar{2} >= 0$ dado que el estado de HF, no tiene la misma simetría que la excitación simple, lo mismo sucede para la excitación doble que tiene la misma simetría que el estado de HF. (ver que las cuentas aplicando BRIOULLIN también dan ZERO)

Por lo tanto, la matriz del *Hamiltoniano* ***full CI*** es

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \\ \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathscr{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \end{pmatrix}$$

Las integrales ya fueron calculadas:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle &= E_0 = 2h_{11} + J_{11} \\ \langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle &= \langle 1\bar{1} | | 2\bar{2} \rangle = (12|12) = K_{12} = \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle \\ \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathscr{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle &= 2h_{22} + J_{22} \end{aligned}$$

Los elementos diagonales son

$$\begin{aligned} E_0 &= 2\varepsilon_1 - J_{11} \\ \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathscr{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle &= 2\varepsilon_2 - 4J_{12} + J_{22} + 2K_{12} \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$(\mathscr{H} - E_0)(|\Psi_0\rangle + c|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle) = E_{\text{corr}}(|\Psi_0\rangle + c|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle)$$

Donde ***c*** es el coeficiente de las excitaciones dobles.

Multiplicando *m.a.m* por $< \Psi_0 |$ y $< \Psi_{11}^{22} |$ se obtiene el conjunto de 2 ecuaciones con 2 incógnitas a resolver:

$$E_{\text{corr}} = c\langle \Psi_0 | \mathscr{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle = cK_{12}$$

$$\langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathscr{H} | \Psi_0 \rangle + c\langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathscr{H} - E_0 | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle = cE_{\text{corr}}$$

Es claro que

$$K_{12} + 2\Delta c = cE_{corr}$$

donde $2\Delta = \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathscr{H} - E_0 | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle = 2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + J_{11} + J_{22} - 4J_{12} + 2K_{12}$

la forma matricial de las ecuaciones a resolver es, alternativamente

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} = E_{corr} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix}$$

o bien

$$\begin{pmatrix} E_0 & K_{12} \\ K_{12} & \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathscr{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = \mathscr{E} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}$$

con

$$\mathcal{E} - E_0 = E_{corr} \text{ y } c_1 = c$$

Se obtienen

$$c = \frac{K_{12}}{E_{corr} - 2\Delta}$$;

$$E_{corr} = \Delta - (\Delta^2 + K_{12}^2)^{1/2}$$

Que es la **energía de correlación exacta para H_2** en el modelo de **base mínima.**

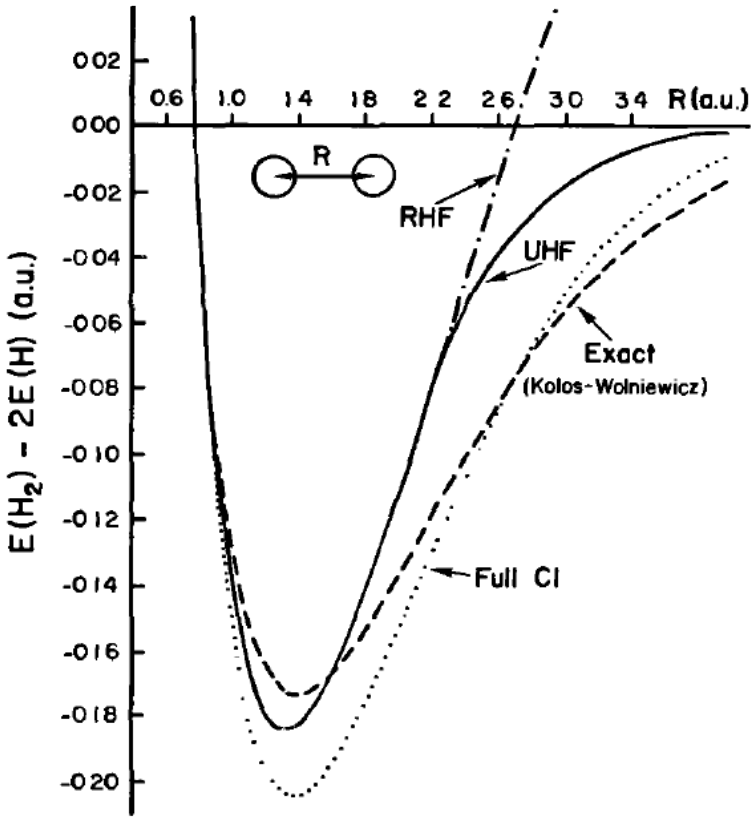


Figure 4.2 STO-3G potential energy curves for H_2.

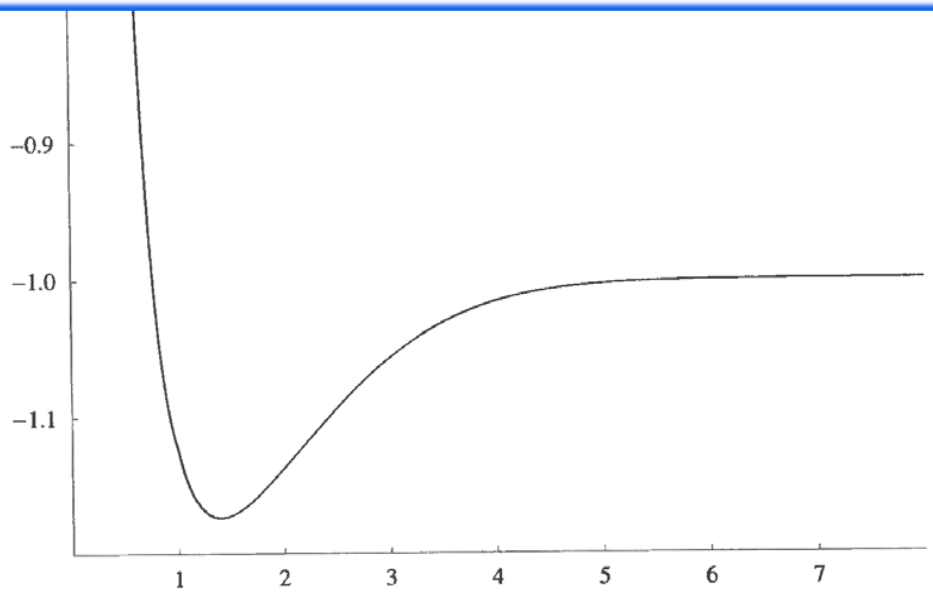


Fig. 5.9. The FCI/cc-pVQZ potential-energy curve of the hydrogen molecule in the $X^1\Sigma_g^+$ ground state (atomic units).

W_{HF}: Peso del *estado de HF* en FCI /cc-pVQZ: **60 AOs y 552 det de Slater.!!**

	$R = 1.4a_0$	$R = 4.0a_0$	$R = 15.0a_0$
E_{FCI}	−1.173796 E_h	−1.015724 E_h	−0.999891 E_h
W_{HF}	0.9820	0.7445	0.4751

Table 4.1 Number of singlet CSFs as a function of excitation level for H_2O with a 6-31G(d) basis

Excitation level n	Number of nth excited CSF	Total number of CSFs
1	71	71
2	2485	2556
3	40040	42596
4	348530	391126
5	1723540	2114666
6	5033210	7147876
7	8688680	15836556
8	8653645	24490201
9	4554550	29044751
10	1002001	30046752