

**Estructura de la materia 3**  
**Serie 4 – Interacción de Configuraciones.**  
**Cátedra: Jorge Miraglia**  
**Segundo cuatrimestre de 2013**

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. 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.
3. Generalice el problema 11 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:

$$\langle n', s, m | \hat{H} | n, s, m \rangle = \langle n', s, m+1 | \hat{H} | n, s, m+1 \rangle \quad (\text{donde } -s \leq m \leq s-1)$$

4. Considere la molécula H<sub>2</sub> 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:

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

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

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

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

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

- 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.

5. 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?

6. 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).

- a)** Construya una base de orbitales posibles que tengan la simetría de la molécula. Clasifíquelos según su simetría.
- b)** 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).

7. 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 $\psi_1$ y 2 a $\psi_2$ )
$h_{11}$	-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

8. Suponga que se ha efectuado un cálculo Hartree Fock para la molécula de  $H_2$  con la base de 4 funciones atómicas descrita en el problema 6, obteniéndose los correspondientes 4 orbitales moleculares de Hartree-Fock y sus respectivas energías orbitales. Además se sabe que los orbitales moleculares  $|1\rangle$  y  $|3\rangle$  tienen simetría  $\sigma_g^+$  y los orbitales moleculares  $|2\rangle$  y  $|4\rangle$  tienen simetría  $\sigma_u^+$ :
- 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?
  - ¿Qué significado tienen los autovalores de dicha matriz?
9. 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 y sus respectivas energías orbitales. Nuevamente se sabe que los orbitales moleculares  $|1\rangle$  y  $|3\rangle$  tienen simetría  $\sigma_g^+$  y los orbitales moleculares  $|2\rangle$  y  $|4\rangle$  tienen simetría  $\sigma_u^+$ .