

Serie 4

Movimiento Correlacionado de los Electrones: Interacción de Configuraciones

1. Una base mínima para el benceno consta de 72 spin-orbitales. Calcular la cantidad de funciones determinantes que se pueden formar con ellos. Es el tamaño de la matriz CI igual o menor a esta dimensión? Porqué? Cuantos determinantes monoexcitados hay? Y doblemente excitados?

2. Mostrar que la matriz de CI completa para la molécula de H_2 en base mínima es:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle 1|\mathbf{h}|1 \rangle + \langle 2|\mathbf{h}|2 \rangle + \langle 12||12 \rangle & \langle 12||34 \rangle \\ \langle 34||12 \rangle & \langle 3|\mathbf{h}|3 \rangle + \langle 4|\mathbf{h}|4 \rangle + \langle 34||34 \rangle \end{pmatrix}$$

y que es hermítica. Explicar porqué la matriz CI en base mínima es de 2×2 y no de 6×6

3. Mostrar que mediante la integración de las coordenadas de spin, la matriz CI para el sistema modelo H_2 en base mínima es

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 2 \langle 1|\mathbf{h}|1 \rangle + \langle 11|11 \rangle & \langle 12|21 \rangle \\ \langle 21|12 \rangle & 2 \langle 2|\mathbf{h}|2 \rangle + \langle 22|22 \rangle \end{pmatrix}$$

4. Mostrar que la matriz CI completa para el sistema modelo H_2 en base mínima es

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

Calcular la energía de correlación.

5. Escribir la matriz de CI del sistema HeH^+ para las tres configuraciones con $S = 0$ en base mínima. Utilizar los resultados para este sistema calculados en una Serie

anterior. Si es posible, encontrar el autovalor más bajo de la matriz CI. Con que se lo asocia?

6. Se tienen dos moléculas de H_2 no interactuantes. Obtener la energía de correlación del sistema mediante un cálculo *Full CI*, utilizando base mínima para ambas moléculas. Es la energía de este sistema el doble de la de una molécula? Observar que si solo se admiten excitaciones dobles en el cálculo del sistema compuesto el resultado **no es consistente en tamaño**.

7. *Orbitales naturales*: Sea el caso de un sistema de dos electrones $N = 2$. El uso de orbitales naturales reduce drásticamente el "tamaño" de la expansión CI. Si ψ_1 es el orbital HF ocupado y ψ_r , $r = 2, 3, \dots, K$ son los virtuales, la función de estado CI singlete se escribe:

$$|{}^1\Phi_o\rangle = c_o |1\bar{1}\rangle + \sum_{r=2}^K c_1^r |{}^1\Psi_1^r\rangle + \frac{1}{2} \sum_{r=2}^K \sum_{s=2}^K c_{1\bar{1}}^{rs} |{}^1\Psi_{1\bar{1}}^{rs}\rangle$$

donde la primera sumatoria expresa las contribuciones de las excitaciones simples y el conjunto de las segundas sumatorias las doblemente excitadas. Mostrar que:

a) $|{}^1\Phi_o\rangle$ puede expresarse como $\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \mathbf{C}_{ij} |\psi_i \bar{\psi}_j\rangle$ donde \mathbf{C} es una matrix simétrica de $K \times K$.

$$b) {}^1\mathbf{D} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger)_{ij} [\psi_i(1)\psi_j^*(1') + \bar{\psi}_i(1)\bar{\psi}_j^*(1')]$$

c) Siendo \mathbf{U} la matrix de transformación unitaria que diagonaliza \mathbf{C} , con autovalores d_i , vale

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{C} \mathbf{C}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{d}^2$$

$$d) \text{Vale: } {}^1\mathbf{D}(1|1') = \frac{1}{2} \sum_i (d^2)_i [\zeta_i(1)\zeta_i^*(1') + \bar{\zeta}_i(1)\bar{\zeta}_i^*(1')]$$

donde $\zeta = \psi \mathbf{U}$. De esta manera, \mathbf{U} diagonaliza la matrix densidad reducida ${}^1\mathbf{D}$, y entónces los $\{\zeta_i\}$ son los orbitales naturales para los sistemas de dos electrones.

e) Dado que \mathbf{C} es simétrica, \mathbf{U} puede elegirse real. Entónces, debe valer para $|{}^1\Phi_o\rangle$ expandido mediante los orbitales naturales lo que sigue:

$$|{}^1\Phi_o\rangle = \sum_{i=1}^K d_i |\zeta_i \bar{\zeta}_i\rangle$$