

### Serie 4

#### *Movimiento Correlacionado de los Electrones: Interacción de Configuraciones*

1. Probar que:

a)  ${}^1\mathbf{D}$  es hermítica

b)  $tr({}^1\mathbf{D}) = N$

c) siendo el operador de 1-electrón  $\mathbf{O}_1 = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}(i)$  mostrar que

$$i. \langle \Phi^N | \mathbf{O}_1 | \Phi^N \rangle = \int dx_1 [\mathbf{h}(x_1) {}^1\mathbf{D}(x_1 | x'_1)]_{x_1=x'_1}$$

donde  $[ ]_{x_1=x'_1}$  significa que  $x'_1$  se hace igual a  $x_1$  después que  $\mathbf{h}$  opera sobre  ${}^1\mathbf{D}$ .

$$ii. \langle \Phi^N | \mathbf{O}_1 | \Phi^N \rangle = tr(\mathbf{h} {}^1\mathbf{D})$$

donde  $\mathbf{h}_{ij} = \langle i | \mathbf{h} | j \rangle$ , es decir el valor medio de un operador de 1-partícula se expresa solo en términos de la  ${}^1\mathbf{D}$ .

2. Mostrar que en segunda cuantificación:

$$i. {}^1\mathbf{D}_{ij} = \langle \Phi^N | a_i^\dagger a_j | \Phi^N \rangle \xrightarrow{a_j^\dagger a_i}$$

ii. En la aproximación de Hartree-Fock vale:  ${}^1\mathbf{D}_{ij} = \nu_i \delta_{ij}$  donde  $\nu_i$  es el número de ocupación del orbital  $i$ -ésimo y su valor es 0 o 1 según sea ocupado o virtual respectivamente.

spín

3. *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  $\psi_1$  es el orbital HF ocupado y  $\psi_r$ ,  $r = 2, 3, \dots, K$  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  $\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K C_{ij} |\psi_i \bar{\psi}_j\rangle$  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 matriz 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 matriz densidad reducida  ${}^1\mathbf{D}$ , y entonces 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. Entonces, debe valer para  $|{}^1\Phi_o\rangle$  expandido mediante los orbitales naturales lo que sigue:

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

LEER  
NOTA en  
CARPETA

\*  $\longrightarrow$  4. Un sistema de dos electrones posee dos grupos de niveles muy próximos entre sí: 1,2 y 3,4. El estado fundamental está dado por el determinante de capa abierta:

$$|\Psi_o\rangle = |\psi_1\alpha\psi_2\beta\rangle$$

i. Construir el estado asociado que corresponde a  $S = 0$

ii. Calcular  $E_{corr}$  para el estado del punto anterior despreciando las configuraciones monoexcitadas y que no están permitidas las transiciones  $1 < - > 2$

↙ 5. Molécula de  $H_2$ :

a) Explicar porqué la matriz CI en base mínima es de  $2 \times 2$  y no de  $6 \times 6$

b) Calcular la energía de correlación.

↙ 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. 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?

8. Construir la matriz CI para la molécula de  $H_2$  en una base que contenga las funciones  $1s$  y  $2s$  de cada átomo. a) escribir todas las funciones de simetría  $^1\Sigma_g^+$  para dos electrones; b) a partir de ello construya la matriz solicitada en función de las energías orbitales y las integrales bielectrónicas.