

**Estructura de la Materia 3 – Prof.Mónica Pickholz**  
**Primer Cuatrimestre 2021 – Examen. Fecha 30/6/2021**

**Parte Práctica (a entregar antes del día 2/7/2021 a las 9.00 hs.)**

(Justifique todas sus respuestas. Entregue los distintos problemas en hojas separadas. Ponga su nombre en todas las hojas. Se aprueba con 6 puntos, pero con la condición adicional de tener al menos un ejercicio correctamente desarrollado y otro con más del 50% de su desarrollo correcto.)

**Problema 1: (3 puntos)** Considere un sistema atómico neutro de número atómico  $Z=83$ .

a) Encuentre los términos espectrales posibles para este átomo indicando los números cuánticos de momento angular orbital, de spin y total L, S y J correspondientes a cada subespacio. Justifique sus respuestas.

b) Suponga que el átomo se encuentra en el siguiente estado electrónico (para la capa de valencia)

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|1, \bar{0}, 0\rangle + |1, \bar{1}, -1\rangle)$$

donde se han omitido los electrones de las capas internas completas y se ha usado la siguiente notación compacta para los orbitales espaciales:

$$|1\rangle = |R_{61}(r) \cdot Y_{1,1}(\theta, \varphi)\rangle, |0\rangle = |R_{61}(r) \cdot Y_{1,0}(\theta, \varphi)\rangle, |-1\rangle = |R_{61}(r) \cdot Y_{1,-1}(\theta, \varphi)\rangle.$$

Verifique si dicho estado es autoestado de los operadores  $\hat{L}^2$  y  $\hat{S}^2$ . En caso afirmativo, identifique los correspondientes valores de L y S e indique si el mismo pertenece al subespacio de estados con energía más baja de acuerdo a las reglas de Hund detallando los números cuánticos de momento angular orbital, de spin y total asociados a dicho subespacio. Justifique sus respuestas.

Ayuda: Para cualquier momento angular se cumple:

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_z + \hat{J}_z^2 = \hat{J}_+ \hat{J}_- - \hat{J}_z + \hat{J}_z^2 \quad \hat{J}_\pm |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) \mp m - m^2} |j, m \pm 1\rangle$$

**Problema 2: (4 puntos)** Se ha realizado un cálculo Hartree-Fock restringido de capa cerrada para cierto sistema molecular diatómico homonuclear de 4 electrones no necesariamente neutro. Del mismo se han obtenido 3 orbitales moleculares de Hartree-Fock con sus respectivas energías orbitales  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  y  $\epsilon_3$ , que satisfacen  $\epsilon_3 < \epsilon_1 < \epsilon_2$ , así como todas las integrales mono y bi-electrónicas entre dichos orbitales moleculares. Se sabe además que los orbitales moleculares presentan idénticas simetrías espaciales a excepción de su paridad, siendo la del orbital 1 positiva y la de los orbitales 2 y 3 negativa.

a) Se desea estudiar el estado fundamental de simetría de spin singlete y paridad global positiva. Si se propone como aproximación a dicho estado una función de onda que contenga además del propio determinante de Hartree-Fock solamente las configuraciones spin-adaptadas  $(|3, 2, \bar{2}, \bar{1}\rangle + |1, 2, \bar{2}, \bar{3}\rangle)/\sqrt{2}$  y  $(|1, \bar{1}, \bar{3}, 2\rangle - |1, \bar{1}, 3, \bar{2}\rangle)/\sqrt{2}$ , ¿Es posible mejorar la calidad del estado fundamental con respecto a la aproximación de Hartree-Fock? Justifique.

b) Además se desean estudiar los estados de la molécula con simetría de spin singlete y paridad negativa. Halle explícitamente los elementos del bloque de la matriz de interacción de configuraciones (CI) correspondiente a dichas simetrías en función de las integrales mono-electrónicas y bi-electrónicas.

**Problema 3: (3 puntos)** Se ha realizado un cálculo Hartree-Fock de capa cerrada para el catión metilidino,  $\text{CH}^+$  (el átomo de Carbono tiene 6 electrones, y el de Hidrógeno tiene 1 electrón), considerando una distancia internuclear  $R_{\text{C-H}}=1.1849 \text{ \AA}$ , utilizando una base mínima formada por 6 orbitales atómicos reales, y orientando al catión de tal forma que el eje z coincide con el eje internuclear. De dicho cálculo se han obtenido las energías orbitales, los orbitales moleculares (reales) de Hartree-Fock y las integrales bi-electrónicas entre orbitales moleculares que figuran a continuación, y que se consideran datos del problema. La energía total de este catión molecular provista por el cálculo Hartree-Fock es  $-37.456379 \text{ u.a.}$

Orbitales moleculares y sus respectivas energías orbitales (en u.a.):

	1	2	3	4	5	6
	-11.69937	-1.23013	-0.85159	-0.28388	-0.28388	0.12861
1 1 H 1S	0.00599	0.28708	-0.38070	0.00000	0.00000	-1.18004
2 2 C 1S	-0.99428	-0.23373	-0.13382	0.00000	0.00000	-0.10469
3 2S	-0.02338	0.81165	0.58381	0.00000	0.00000	0.63102
4 2PX	0.00000	0.00000	0.00000	-0.65709	0.75381	0.00000
5 2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.75381	0.65709	0.00000
6 2PZ	-0.00439	0.21722	-0.70217	0.00000	0.00000	0.87379

Listado parcial de integrales bi-electrónicas en la base molecular que pueden resultar útiles:

$$\begin{aligned}
 \langle 4 \ 4 | 4 \ 4 \rangle &= 0.672833 & \langle 4 \ 5 | 4 \ 5 \rangle &= 0.600295 & \langle 4 \ 4 | 5 \ 5 \rangle &= 0.036269 \\
 \langle 4 \ 6 | 4 \ 6 \rangle &= 0.484113 & \langle 4 \ 4 | 6 \ 6 \rangle &= 0.026217 & \langle 5 \ 5 | 5 \ 5 \rangle &= 0.672833 \\
 \langle 5 \ 6 | 5 \ 6 \rangle &= 0.484113 & \langle 5 \ 5 | 6 \ 6 \rangle &= 0.026217 & \langle 6 \ 6 | 6 \ 6 \rangle &= 0.657871
 \end{aligned}$$

a) (80%) Se quiere describir el estado fundamental del correspondiente anión molecular,  $\text{CH}^-$ . Para ello, *despreciando la relajación orbital*, analice en qué orbital u orbitales debe ubicar los dos electrones adicionales para formar el o los estados unideterminantes de menor energía. Debido a la gran diferencia entre la energía orbital del sexto orbital espacial y las de los restantes, se sabe que el mismo queda vacante. Escriba explícitamente dichos estados y verifique si están espín-adaptados. Además calcule la energía de cada uno de ellos empleando únicamente los datos indicados anteriormente. Justifique adecuadamente.

b) (20%) En base a lo obtenido en el punto anterior identifique la degeneración y la multiplicidad de espín del estado fundamental del anión molecular,  $\text{CH}^-$ .

### Parte Teórica (a entregar antes del día 3/7/2021 a las 9.00 hs.)

(Esta parte del examen es habilitante para rendir el final de manera especial. No es necesaria para la aprobación de los Trabajos Prácticos.)

¿Porque el método de Hartree-Fock se debe resolver de manera autoconsistente? Escriba las ecuaciones y describa el procedimiento SCF que se realiza. Desarrolle en no más de una carilla.