

Estructura de la Materia 3 – Prof.Mónica Pickholz
Primer Cuatrimestre 2021 – Recuperatorio. Fecha 14/7/2021

(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 $Z=34$.

- a) Encuentre los términos espectrales posibles para este átomo indicando los números cuánticos de momento angular de spin, orbital y total S , L y J correspondientes a cada subespacio.
- b) Suponga que el átomo se encuentra en el siguiente estado electrónico (para la capa de valencia) $\frac{1}{\sqrt{2}}(|0, -1, \bar{1}, -1\rangle - |\bar{0}, -1, -\bar{1}, 1\rangle)$, donde se han omitido los electrones de las capas internas completas y se ha usado la siguiente notación compacta para los orbitales espaciales: $|1\rangle = |R_{4,1}(r).Y_{1,1}(\theta, \varphi)\rangle$, $|0\rangle = |R_{4,1}(r).Y_{1,0}(\theta, \varphi)\rangle$, $|-1\rangle = |R_{4,1}(r).Y_{1,-1}(\theta, \varphi)\rangle$. Determine 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 podría pertenecer al subespacio de estados con energía más baja de acuerdo a las reglas de Hund detallando los números cuánticos de momento angular asociados a dicho subespacio. Justifique sus respuestas.

Ayuda: Para cualquier momento angular se cumple:

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

Problema 2 (4 puntos)

Se ha realizado un cálculo Hartree-Fock restringido de capa cerrada (RHF) para cierta molécula diatómica homonuclear de 4 electrones no necesariamente neutra. Del mismo se han obtenido 3 orbitales moleculares (reales) de Hartree-Fock con sus respectivas energías orbitales ε_1 , ε_2 y ε_3 (cumpliéndose que $\varepsilon_3 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2$) y todas las integrales mono- y bi-electrónicas entre dichos orbitales moleculares, que se consideran dato del problema. Se sabe además que los orbitales moleculares presentan idénticas simetrías espaciales a excepción de su paridad, siendo la del orbital 1 positiva y las de los orbitales 2 y 3 negativas.

Se desea estudiar los estados de la molécula con simetría de spin triplete y paridad global negativa.

- a) Identifique las configuraciones que pertenecen al subespacio de dicha simetría.

- b) Halle explícitamente los elementos de la matriz de interacción de configuraciones (CI) de dicho bloque en función de las integrales mono- y bi-electrónicas.

Problema 3: (3 puntos)

Se ha realizado un cálculo del tipo Hartree-Fock de capa cerrada para el hidruro de Flúor, FH (F tiene 9 electrones, H tiene 1 electrón), utilizando una base mínima, siendo el eje z el eje internuclear. De dicho cálculo se han obtenido las energías orbitales ϵ_i y los orbitales moleculares (reales) de Hartree-Fock, que se consideran datos del problema. La energía de esta molécula provista por el cálculo Hartree-Fock es -98.5728474 u.a, la cual incluye la energía de repulsión nuclear.

Energías orbitales:

	1	2	3	4	5	6
	-25.90351	-1.45986	-0.57365	-0.46312	-0.46312	0.58982

Orbitales moleculares:

			1	2	3	4	5	6	
1	1	F	1S	0.99475	-0.25068	-0.07827	0.00000	0.00000	0.08057
2		F	2S	0.02226	0.94671	0.41090	0.00000	0.00000	-0.51585
3		F	2PX	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
4		F	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
5		F	2PZ	-0.00267	-0.07825	0.69806	0.00000	0.00000	0.81643
6	2	H	1S	-0.00534	0.15043	-0.53371	0.00000	0.00000	1.05434

- a) (80%) Se quiere describir el estado fundamental del correspondiente dicatión molecular, FH^{2+} . Para ello, *despreciando la relajación orbital*, analice de qué orbital u orbitales debe quitar los dos electrones para formar el o los estados monodeterminantales de menor energía. Por simplicidad, suponga en su análisis que este proceso involucra exclusivamente a los electrones que se encuentran en los dos orbitales ocupados de mayor energía orbital. Considere que son dato todas las integrales bi-electrónicas que involucran únicamente a estos orbitales, cumpliéndose además la siguiente relación: $\langle ij|ij \rangle < \langle ii|ii \rangle = \langle jj|jj \rangle$. Escriba explícitamente dichos estados y verifique si están spin-adaptados. Además encuentre una expresión para la energía de cada uno de ellos empleando únicamente los datos que aparecen en este enunciado. Justifique adecuadamente.
- b) (20%) En base a lo obtenido en el punto anterior halle la degeneración y la multiplicidad de spin del estado fundamental del dicatión molecular, FH^{2+} .