

Estructura de la Materia 3 - Cátedra: Marta Ferraro
Curso de Verano 2021 – Parcial. Fecha 19/3/2021

(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 $Z=51$.

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) $\frac{1}{\sqrt{2}}(|-1,1,\bar{1}\rangle - |1,0,\bar{0}\rangle)$, donde se han omitido los electrones de las capas internas completas y se ha usado la siguiente notación compacta para los orbitales espaciales:

$$|-1\rangle = |R_{51}(r) \cdot Y_{1,-1}(\theta, \varphi)\rangle, \quad |0\rangle = |R_{51}(r) \cdot Y_{1,0}(\theta, \varphi)\rangle, \quad |1\rangle = |R_{51}(r) \cdot Y_{1,1}(\theta, \varphi)\rangle.$$

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:

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

Problema 2: (3 puntos)

Se ha realizado un cálculo Hartree-Fock de capa cerrada para un cierto catión molecular diatómico AB^+ de 6 electrones, considerando una distancia internuclear $R_{A-B}=1.1849 \text{ \AA}$, 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 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 B 1S	0.00599	0.28708	-0.38070	0.00000	0.00000	-1.18004
2 2 A 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:

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

a) (80%) Se quiere describir el estado fundamental del correspondiente anión molecular, AB⁻. Para ello, *despreciando la relajación orbital*, analice en qué orbital u orbitales debe ubicar los dos electrones adicionales para formar el o los estados monodeterminantales 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.

Problema 3 (4 puntos)

Se ha realizado un cálculo Hartree-Fock restringido de capa cerrada (RHF) para cierta molécula diatómica homonuclear de 4 electrones. Del mismo se han obtenido 4 orbitales moleculares de Hartree-Fock ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 y ϕ_4 con sus respectivas energías orbitales ε_1 , ε_2 , ε_3 y ε_4 (cumpliéndose que $\varepsilon_4 < \varepsilon_3 < \varepsilon_2 < \varepsilon_1$) respectivamente 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 de los orbitales moleculares 1 y 3 negativa y la de los orbitales 2 y 4 positiva.

Mediante un cálculo de interacción de configuraciones se desea mejorar la descripción del estado fundamental dada por la aproximación de Hartree-Fock. Para ello, se propone una función de onda $|\psi\rangle$ como combinación lineal (normalizada) de las siguientes configuraciones:

$$|2\bar{2}4\bar{4}\rangle, \quad \frac{(|3\bar{1}4\bar{4}\rangle - |1\bar{3}4\bar{4}\rangle)}{\sqrt{2}}, \quad |3\bar{3}4\bar{4}\rangle, \quad \frac{(|3\bar{1}4\bar{4}\rangle - |\bar{3}14\bar{4}\rangle)}{\sqrt{2}}, \quad \frac{(|\bar{2}14\bar{4}\rangle - |2\bar{1}4\bar{4}\rangle)}{\sqrt{2}}$$

de manera que

$$|\psi\rangle = c_1|2\bar{2}4\bar{4}\rangle + c_2 \frac{(|3\bar{1}4\bar{4}\rangle - |1\bar{3}4\bar{4}\rangle)}{\sqrt{2}} + c_3|3\bar{3}4\bar{4}\rangle + c_4 \frac{(|3\bar{1}4\bar{4}\rangle - |\bar{3}14\bar{4}\rangle)}{\sqrt{2}} + c_5 \frac{(|\bar{2}14\bar{4}\rangle - |2\bar{1}4\bar{4}\rangle)}{\sqrt{2}}$$

a) Identifique aquellas configuraciones de la combinación lineal que permitirían en principio mejorar la descripción dada por la aproximación de Hartree-Fock. Justifique su respuesta.

b) Halle explícitamente los elementos de la matriz de interacción de configuraciones resultante de las configuraciones identificadas en el punto anterior expresándolos en función de las integrales mono- y bi-electrónicas.