

**Estructura de la Materia 3 - Cátedra: Marta Ferraro**  
**Curso de Verano 2021 – Recuperatorio. Fecha 26/3/2021**

(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 el átomo de Polonio, de número atómico  $Z=84$  y configuración electrónica condensada  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$ .

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)

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

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

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

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:

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

**Problema 2: (4 puntos)** Se ha realizado un cálculo Hartree-Fock restringido de capa cerrada para cierto sistema molecular diatómico homonuclear de 2 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  $(|2, \bar{1}\rangle + |1, \bar{2}\rangle) / \sqrt{2}$  y  $(|\bar{2}, 3\rangle - |2, \bar{3}\rangle) / \sqrt{2}$ , ¿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 del tipo Hartree-Fock de capa cerrada para una cierta molécula diatómica heteronuclear neutra AB de 10 electrones, utilizando una base mínima, siendo el eje z el eje internuclear. De dicho cálculo se han obtenido las energías orbitales  $\epsilon_i$  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.

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	A	1S	0.99475	-0.25068	-0.07827	0.00000	0.00000	0.08057
2		A	2S	0.02226	0.94671	0.41090	0.00000	0.00000	-0.51585
3		A	2PX	0.00000	0.00000	0.00000	-0.65709	0.75381	0.00000
4		A	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.75381	0.65709	0.00000
5		A	2PZ	-0.00267	-0.07825	0.69806	0.00000	0.00000	0.81643
6	2	B	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,  $AB^{2+}$ . 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 puede involucrar 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 espín-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 espín del estado fundamental del dicatión molecular,  $AB^{2+}$ .