

Problemas de Estructura 3

Funciones de Base Atómicas 1: Orbitales de Slater

1. Bases Hidrogénicas

- (a) Calcular el valor medio $\langle r \rangle$ y el valor r_{max} en el cual las funciones hidrogénicas son máximas.
- (b) Generar los orbitales de Hartree–Fock para el estado fundamental del carbon ($1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P$).
- (c) Calcular los r_{max} para cada uno de estos orbitales.
- (d) Expandirlos en una base de funciones radiales hidrogénicas.

2. Orbitales de Slater con exponentes fijos

Se definen los orbitales de Slater (STO) de la forma:

$$R_n^{STO}(r, \xi) = \sqrt{\frac{(2\xi)^{2n+1}}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r}.$$

Cuando el exponente ξ es fijo, estas funciones constituyen una base completa.

- (a) Chequear si las funciones son ortonormales.
- (b) Calcular el valor medio $\langle r \rangle$ y el valor r_{max} en el cual las funciones son máximas.
- (c) Para el átomo de Hidrógeno, mostrar que las funciones radiales que no tienen nodos ($l = n - 1$) coinciden con los orbitales $R_n^{STO}(r, Z)$.
- (d) Expandir la función radial R_{3s} en STO's.
- (e) Generalizar ambas respuestas para iones hidrogénicos (con $\xi \equiv \frac{Z}{n}$).
- (f) Expandir los orbitales de Hartree–Fock para el estado fundamental del carbon en STO's.

3. Orbitales de Slater con exponentes variable

Se definen los orbitales de Slater (STO) de la forma:

$$R_{nl}^{STO}(r, \xi_{nl}) = \sqrt{\frac{(2\xi_{nl})^{2l+3}}{(2l+3)!}} r^l e^{-\xi_{nl} r}.$$

- (a) Dibujar y comparar las funciones $R_{ns}^{STO}(r, 1)$ con las $R_n^{STO}(r, 1)$, para $n = 1, 2, 3$. Encontrar los valores medios $\langle r \rangle$ y los r_{max} .

- (b) Dibujar y comparar las funciones $R_{1s}^{STO}(r, 1)$ con las $R_{ns}^{STO}(r, \frac{1}{n})$, para $n = 1, 2, 3$.
- (c) Elegir una función radial R_{3s} hidrogénica, y expandirla en STO's con exponentes variables.
- (d) Repetir con el orbital $2p$ del estado fundamental del carbon.

4. Base Mínima de Orbitales Slater (*single-zeta*)

Esta base se construye combinando un único $R_{nl}^{STO}(r, \xi_{nl})$, por orbital nl a expandir. Los exponentes ξ_{nl} se eligen, de modo que al calcular el valor medio $\langle r \rangle_{nl}$, se obtengan los valores de expectación de cada uno de los orbitales HF a expandir.

- (a) Calcular los exponentes de las funciones de base mínima para los orbitales del estado fundamental del C.
- (b) Generar los elementos de la base mínima para expandir estos orbitales.
- (c) Expandir los orbitales HF en esta base.
- (d) Utilizar la misma base, e intentar expandir los orbitales del término 1P .

5. Base Extendida de Orbitales Slater (*double-zeta, etc.*)

Esta base se construye combinando un grupo de funciones $R_{1s}^{STO}(r, \xi_{ns})$ (o sea, funciones $1s$ con exponentes variables), con un grupo $R_{2p}^{STO}(r, \xi_{np})$, etc.

- (a) Utilizando los coeficientes optimizados para el término 3P del estado fundamental del C, dados en la Tabla 6.5 [§], expandir los orbitales de HF en la base extendida.

[§]*Molecular Electronic-Structure Theory*, T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen.