

**Estructura de la materia 3**  
**Serie 5 – Hartree-Fock Irrestricto.**  
**Cátedra: Marta Ferraro**  
**Curso de verano 2007**

1. Usando la expresión  $f^\alpha(\mathbf{r}_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{r}_1, \omega_1) \alpha(\omega_1)$  e integrando explícitamente sobre las variables de espín, obtenga

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N_\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{N_\beta} J_a^\beta(1)$$

2. Las energías orbitales irrestrictas son

$$\epsilon_i^\alpha = \langle \chi_i^\alpha | f_i^\alpha | \chi_i^\alpha \rangle \quad \text{y} \quad \epsilon_i^\beta = \langle \chi_i^\beta | f_i^\beta | \chi_i^\beta \rangle$$

Muestre que están dadas por

$$\epsilon_i^\alpha = h_{ii}^\alpha + \sum_a^{N_\alpha} [J_{ia}^{\alpha\alpha} - K_{ia}^{\alpha\alpha}] + \sum_a^{N_\beta} J_{ia}^{\alpha\beta}$$

$$\epsilon_i^\beta = h_{ii}^\beta + \sum_a^{N_\beta} [J_{ia}^{\beta\beta} - K_{ia}^{\beta\beta}] + \sum_a^{N_\alpha} J_{ia}^{\beta\alpha}$$

3. El estado fundamental no restringido del átomo de Li es

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1^\alpha(1)\alpha(1)\psi_1^\beta(1)\beta(1)\psi_2^\alpha(1)\alpha(1)\rangle$$

Muestre que la energía de ese estado es

$$E_0 = h_{11}^\alpha + h_{11}^\beta + h_{22}^\alpha + J_{12}^{\alpha\alpha} - K_{12}^{\alpha\alpha} + J_{11}^{\alpha\beta} + J_{21}^{\alpha\beta}$$

4. Obtenga una expresión para  $E_0$  en términos de las energías orbitales y las integrales de Coulomb y de intercambio.

5. El oxígeno es paramagnético. En estado gaseoso y a  $T=293\text{K}$  su susceptibilidad magnética es  $\chi=3449 \times 10^{-6}$  por mol en unidades cgs. La relación entre la susceptibilidad macroscópica y el momento dipolar magnético permanente  $\mu_0$  de cada molécula puede estimarse (para campos débiles, es decir tales que  $\mu_0 B \ll kT$ ) a partir de:

$$\chi = \frac{\alpha n \mu_0^2}{kT}$$

donde  $\alpha$  es una constante del orden de 1 y  $n$  es el número de moléculas por mol en este caso.

- a) Estime el valor del momento dipolar magnético de la molécula de  $O_2$ .
- b) El isótopo  $A=16$  de  $O_2$  es un núcleo par-par y, por lo tanto, no tiene momento dipolar magnético. El isótopo  $A=17$  tiene abundancia natural 0.037%, tiene espín no nulo y momento magnético  $g_0 \mu_N$  donde  $\mu_N$  es el magnetón nuclear que se relaciona con el magnetón de Bohr  $\beta$  mediante el cociente de las masas del protón y el electrón,  $\mu_N = \beta m_e / M_p$ . El factor giromagnético del  $^{17}O$  es  $g_0 = -0.76$ . En unidades atómicas  $\beta = 3.8 \times 10^{-3}$  y en unidades cgs  $\beta = 0.922 \times 10^{-20}$  (ues.cm). De acuerdo al resultado de a) y estos datos determine si el magnetismo del  $O_2$  es de origen nuclear o electrónico.
- c) A continuación se dan los datos de un cálculo RHF de capa cerrada para la molécula de  $O_2$  con 14 electrones (z es el eje internuclear).
- i) Clasifique de acuerdo con su simetría espacial a los orbitales ocupados en orden creciente de energía orbital.
- ii) Analice en qué orbitales debe ubicar los dos electrones adicionales para formar el estado unideterminantal  $|\Psi_0\rangle$  de menor energía para la molécula de  $O_2$  con sus 16 electrones.

Molecular Orbital Coefficients

		1	2	3	4	5
		(SGU)--O	(SGG)--O	(SGG)--O	(SGU)--O	(SGG)--O
EIGENVALUES --		-21.96877	-21.96868	-2.75167	-2.08231	-1.70982
1	1 O 1S	0.70336	0.70398	-0.16270	-0.18778	-0.07758
2	2S	0.01795	0.01156	0.54730	0.80063	0.37288
3	2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5	2PZ	-0.00542	-0.00035	-0.21755	0.11766	0.60038
6	2 O 1S	-0.70336	0.70398	-0.16270	0.18778	-0.07758
7	2S	-0.01795	0.01156	0.54730	-0.80063	0.37288
8	2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
9	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
10	2PZ	-0.00542	0.00035	0.21755	0.11766	-0.60038
		6	7	8	9	10
		(PIU)--O	(PIU)--O	(PIG)--V	(PIG)--V	(SGU)--V
EIGENVALUES --		-1.66681	-1.66681	-0.98011	-0.98011	-0.53112
1	1 O 1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.08620
2	2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.54956
3	2PX	0.65863	0.00000	0.76816	0.00000	0.00000
4	2PY	0.00000	0.65863	0.00000	0.76816	0.00000
5	2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.95125
6	2 O 1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.08620
7	2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.54956
8	2PX	0.65863	0.00000	-0.76816	0.00000	0.00000
9	2PY	0.00000	0.65863	0.00000	-0.76816	0.00000
10	2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.95125

3 symmetry adapted basis functions of AG symmetry.  
 0 symmetry adapted basis functions of B1G symmetry.  
 1 symmetry adapted basis functions of B2G symmetry.  
 1 symmetry adapted basis functions of B3G symmetry.  
 0 symmetry adapted basis functions of AU symmetry.  
 3 symmetry adapted basis functions of B1U symmetry.  
 1 symmetry adapted basis functions of B2U symmetry.  
 1 symmetry adapted basis functions of B3U symmetry.

Integrales bielectrónicas en la base molecular:

$\text{tipo } \langle aa|bb\rangle = \langle ab|ba\rangle = K_{ab}$   
 $\langle 8\ 8|10\ 10\rangle = 0.025030126 = \langle 9\ 9|10\ 10\rangle$   
 $\langle 8\ 8|9\ 9\rangle = 0.0222363459$   
 $\text{tipo } \langle aa|aa\rangle = J_{aa}$   
 $\langle 8\ 8|8\ 8\rangle = 0.593187965$   
 $\langle 9\ 9|9\ 9\rangle = 0.593187965$   
 $\langle 10\ 10|10\ 10\rangle = 0.740876798$   
 $\text{tipo } \langle ab|ab\rangle = J_{ab}$   
 $\langle 8\ 9|8\ 9\rangle = 0.548715273$   
 $\langle 8\ 10|8\ 10\rangle = 0.607744325$   
 $\langle 9\ 10|9\ 10\rangle = 0.607744325$

iii) ¿Cuánto vale el momento dipolar magnético de la molécula de O<sub>2</sub> en ese estado? (Compare con **b**).

6. Repita lo hecho en el problema 12 de la práctica 3 pero ahora efectuando un cálculo SCF irrestricto tomando como elección inicial para los 2 orbitales moleculares ocupados:  $\chi_1 = 1s_{He}$  y  $\chi_2 = 1s_H$  (es decir "poniendo uno en cada átomo").