

Problemas agregados, serie 3:

1. Se quiere estudiar la estabilidad de la molécula de hidrógeno ionizada  $\mathbf{H}_2^+$ , para lo cual se utiliza una base mínima (compuesta por los orbitales espaciales atómicos  $|1s_A\rangle$  y  $|1s_B\rangle$  centrados respectivamente en los átomos A y B de la molécula).

a) Demuestre que la mejor aproximación al estado fundamental de la molécula para esta base mínima esta dada por el orbital:

$$\phi_1 = [2(1+S)]^{-1/2}(1s_A + 1s_B)$$

donde  $S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$

b) Demuestre que la energía de la molécula  $\mathbf{H}_2^+$ , a una distancia internuclear  $\mathbf{R}$  en su estado fundamental es:

$$E = E_H - [V_1(R) + V_2(R)]/[1 + S(R)] + 1/R$$

donde  $E_H$  es la energía del átomo de H y  $V_1 = \langle 1s_A | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} | 1s_A \rangle$

y  $V_2 = \langle 1s_A | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} | 1s_B \rangle$ .

(Para hallar esta expresión suponga que las funciones  $|1s_A\rangle$  y  $|1s_B\rangle$  son autoestados del hamiltoniano de átomo de hidrógeno centrado en el núcleo correspondiente)

- c) Use los datos de la tabla 1 para hallar la curva de energía  $E(R)$  y determine
- la energía de disociación del enlace.
  - la longitud de equilibrio del enlace. Compare con la longitud de equilibrio de  $\text{H}_2$  (=1.4 au (exp) y 1.346 au (STO3G))
- d) ¿Se puede asegurar que el sistema es ligado a partir de este cálculo rudimentario? Justifique.
- e) Muestre que el orbital
- $$\phi_2 = [2(1-S)]^{-1/2}(1s_A - 1s_B)$$
- (ortogonal a  $\phi_1$ ) es antiligante.

**Tabla 1**

$R/a_0$	0	1	2	3	4
$V_1/R_H$	1.000	0.729	0.473	0.330	0.250
$V_2/R_H$	1.000	0.736	0.406	0.199	0.092
S	1.000	0.858	0.587	0.349	0.189

$$E_H = -\frac{1}{2} R_H, \quad R_H = 27.3\text{eV} \quad \text{y} \quad a_0 = 0.53\text{\AA}$$

(\*)Necesitará evaluar el término de repulsión nuclear

2. ¿Cuál es el estado de Hartree-Fock para el H<sub>2</sub> en base mínima? Para el estado propuesto:
- Escriba en forma explícita el operador de Fock.
  - Halle los elementos de matriz del operador de Fock hallado en a) en la propia base mínima. ¿Cuál es la dimensión de la matriz hallada?
  - ¿Qué características debe tener dicha matriz si el estado propuesto es efectivamente el de Hartree-Fock?
  - Para este estado, evalúe la contribución a la energía de cada término del hamiltoniano. ¿Qué término es responsable de la energía de enlace de la molécula? Relaciónelo con el *solapamiento* de las funciones atómicas. (Véase problema anterior)

3. Usando los datos de la tabla, obtenga las curvas de disociación del H<sub>2</sub> en base mínima empleando RHF. ¿Cuál es la distancia de equilibrio?

R	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	J <sub>11</sub>	J <sub>12</sub>	J <sub>22</sub>	K <sub>12</sub>
0,6	-0,7927	1,3327	0,7496	0,7392	0,7817	0,1614
0,8	-0,7321	1,1233	0,7330	0,7212	0,7607	0,1655
1,0	-0,6758	0,9418	0,7144	0,7019	0,7388	0,1702
1,2	-0,6245	0,7919	0,6947	0,6824	0,7176	0,1755
1,4	-0,5782	0,6703	0,6746	0,6636	0,6975	0,1813
1,6	-0,5368	0,5715	0,6545	0,6457	0,6786	0,1874
1,8	-0,4998	0,4898	0,6349	0,6289	0,6608	0,1938
2,0	-0,4665	0,4209	0,6162	0,6131	0,6439	0,2005
2,5	-0,3954	0,2889	0,5751	0,5789	0,6057	0,2179
3,0	-0,3377	0,1981	0,5432	0,5512	0,5734	0,2351
4,0	-0,2542	0,0916	0,5026	0,5121	0,5259	0,2651
5,0	-0,2028	0,0387	0,4808	0,4873	0,4947	0,2877
7,5	-0,1478	-0,0114	0,4533	0,4540	0,4547	0,3206
10,0	-0,1293	-0,0292	0,4373	0,4373	0,4373	0,3373
20,0	-0,1043	-0,0543	0,4123	0,4123	0,4123	0,3623
100,0	-0,0843	-0,0743	0,3923	0,3923	0,3923	0,3823

(Extraída de Modern Quantum Chemistry, Attila Szabo - Neil S. Ostlund.)

Cálculos usando la base de funciones Slater sto-3g (exp=1,24).

$\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  energías orbitales, R distancia intermolecular, J<sub>ab</sub> y K<sub>ab</sub> integrales de Coulomb e intercambio. (De la página web de la materia se puede obtener esta tabla en formato excel)

4. El oxígeno es paramagnético. En estado gaseoso y a  $T=293\text{K}$  su susceptibilidad magnética es  $\chi=3,449 \times 10^{-3}$  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,  $n$  es el número de Avogadro y  $k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$  es la constante de Boltzmann.

- a)** Estime el valor del momento dipolar magnético de la molécula de  $\text{O}_2$ .
- b)** El isótopo  $A=16$  de  $\text{O}_2$  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  $^{17}\text{O}$  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  $\text{O}_2$  es de origen nuclear o electrónico.
- c)** A continuación se dan los datos de un cálculo RHF de capa cerrada para la molécula de  $\text{O}_2$  con 14 electrones ( $z$  es el eje internuclear).
- i)** 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  $\text{O}_2$  con sus 16 electrones.

Molecular Orbital Coefficients

		Molecular Orbital Coefficients				
		1	2	3	4	5
		(SGU)--0	(SGG)--0	(SGG)--0	(SGU)--0	(SGG)--0
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

Integrales bielectrónicas en la base molecular:

tipo <aa|aa> =  $J_{aa}$   
 <8 8|8 8> = <9 9|9 9> = 0.593187965  
 <10 10|10 10> = 0.740876798  
tipo <ab|ab> =  $J_{ab}$   
 <8 9|8 9> = <8 10|8 10> = 0.607744325  
 <9 10|9 10> = 0.548715273  
tipo <aa|bb>=<ab|ba>= $K_{ab}$   
 <8 8|9 9> = <8 8|10 10> = 0.025030126  
 <9 9|10 10> = 0.0222363459

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