

Problemas agregados, serie 4:

Datos del problema 5 (HeH<sup>+</sup>)

**Orbitales moleculares**

$$\psi_1(\mathbf{r}) = 0.91\phi_{1sHe}(\mathbf{r}) + 0.1584\phi_{1sH}(\mathbf{r}) \quad \psi_2(\mathbf{r}) = -0.8324\phi_{1sHe}(\mathbf{r}) + 1.2156\phi_{1sH}(\mathbf{r})$$

**Integrales mono- y bi- electrónicas**

	Base atómica (1 se refiere al 1sHe y 2 al 1sH)	Base molecular (1 se refiere a $\psi_1$ y 2 a $\psi_2$ )
$h_{11}$	-2.6442	-2.6158
$h_{12}$	-1.5113	0.1954
$h_{22}$	-1.7201	-1.3154
$\langle 11 11 \rangle$	1.0547	0.9596
$\langle 11 21 \rangle$	0.4744	-0.1954
$\langle 12 12 \rangle$	0.5664	0.6063
$\langle 22 11 \rangle$	0.2469	0.1261
$\langle 22 21 \rangle$	0.3504	-0.0045
$\langle 22 22 \rangle$	0.6250	0.6159

- Usando los datos de la tabla del Problema 3 (adicional) de la práctica 3, obtenga las curvas de disociación del H<sub>2</sub> en base mínima empleando *full* CI y compárelas con aquellas resultantes del calculo RHF. ¿Cuál es la distancia de equilibrio en este caso?
- Suponga que a la base mínima de funciones 1s del H<sub>2</sub> se le agrega una función tipo p<sub>z</sub> sobre cada H (z es el eje internuclear).
  - Construya una base de orbitales posibles que tengan la simetría de la molécula. Clasifíquelos según su simetría.
  - Determine la dimensión del bloque de la matriz CI (en esa base) al que pertenece el estado fundamental. ¿Qué forma tienen los estados (bielectrónicos) que pertenecen a dicho bloque?
- Demuestre que si se tienen dos estados multielectrónicos  $|n,s,m\rangle$  y  $|n',s,m\rangle$  que sean autoestados simultáneos de los operadores de espín total  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$  (con autovalores  $s(s+1)$  y  $m$  respectivamente), pero que no necesariamente sean autoestados del hamiltoniano (no relativista) del sistema, entonces se cumple que:

$$\langle n',s,m|\hat{H}|n,s,m\rangle = \langle n',s,m+1|\hat{H}|n,s,m+1\rangle \quad (\text{donde } -s \leq m \leq s-1)$$

es decir que  $\langle n',s,m|\hat{H}|n,s,m\rangle$  es independiente de la proyección  $m$  de  $\hat{S}_z$ .

Ayudas:

$$|s,m+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{s(s+1)-m-m^2}} \hat{S}_+ |s,m\rangle$$

$$\hat{S}_+^\dagger = \hat{S}_-$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- - \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2$$

4. Suponga que se ha efectuado un cálculo Hartree Fock para la molécula de  $H_2$  con la base de funciones atómicas descrita en el problema 2 (adicional), obteniéndose los correspondientes orbitales moleculares de Hartree-Fock y sus energías orbitales:
  - a) Halle los elementos de matriz del bloque triplete de la matriz CI del sistema (suponiendo conocidas todas las integrales mono y bielectrónicas entre orbitales moleculares). ¿En cuántos sub-bloques se puede subdividir dicho bloque?
  - b) ¿Qué significado tienen los autovalores de dicha matriz?
  
5. Resuelva los puntos del problema anterior pero para cierto sistema molecular  $X_2$  con 6 electrones y en el cual del cálculo Hartree Fock se han obtenido nuevamente 4 orbitales moleculares espaciales.