Estructura de la Materia 3 Parcial

1° cuatrimestre de 2020

- 1 Indique nombre, apellido y L.U en todas sus hojas
- 2 Justifique TODAS sus respuestas y resuelva los ejercicios en hojas separadas.
- 3 Enviar el parcial resuelto en formato pdf a :
jmelo@df.uba.ar . jarmaleo@df.uba.ar y joel@df.uba.ar
Indicando en el ASUNTO : "PARCIAL E3 - APELLIDO - LU"
En el cuerpo adjuntar el archivo con nombre "APELLIDO-NOMBRE.pdf"

Problema 1 : (3 puntos)

Para el átomo de Selenio ($Z = 34$) se pide:

1. Indicar las posibles configuraciones electrónicas y ordenarlas según sus proyecciones de espín y de momento angular orbital. Escriba los términos espectrales $(2S+1)L_J$ posibles y diga cuál es el que corresponde al estado fundamental, según las reglas de Hund.
2. Escribir el mono-determinante de máxima proyección en L_z y S_z correspondiente al término espectral asociado al estado fundamental. Verificar que dicho mono-determinante es efectivamente autoestado de S^2 y L^2 , indicando los autovalores correspondientes.

Ayuda:

$$\begin{aligned}L^2 &= L_+L_- - L_z + L_z^2 = L_-L_+ + L_z + L_z^2 \\L_+|lm\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |l, (m+1)\rangle \\L_-|lm\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} |l, (m-1)\rangle\end{aligned}$$

Problema 2 : (4 puntos)

Se realiza un cálculo Hartree-Fock de capa cerrada para la molécula de LiH (Li tiene 3 electrones, H tiene 1 electrón). Como base atómica se usan 2 orbitales tipo s para el Li : $\{\phi_{1s}^{Li}, \phi_{2s}^{Li}\}$; y 1 orbital tipo s para el H $\{\phi_{1s}^H\}$. De éste cálculo se obtienen las energías orbitales ϵ_i , los orbitales moleculares $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ y las integrales de Coulomb e intercambio que se muestran abajo.

1. Indique cuantos y cuales son los espín-orbitales moleculares ocupados y cuales los vacantes; haga un esquema justificando. Halle el estado fundamental de Hartree-Fock, su energía (E_0), y su espín.

Un método alternativo a CI es RAS (Restricted Active Space) y consta de tomar como excitaciones sólo determinados estados de HF y no todos, lo que reduce notablemente el tamaño del cálculo. En este caso se elige como espacio activo al último orbital ocupado de HF (solo se consideran excitaciones de los electrones del último orbital molecular ocupado).

2. Indique todas las configuraciones electrónicas que intervienen en el cálculo RAS. De este grupo, indique y justifique cuáles contribuyen a mejorar el estado fundamental de la molécula LiH .
3. Sobre la base de lo encontrado en el item 2. Construya explícitamente la matriz RAS tomando solo las configuraciones que corresponden a excitaciones dobles.
4. Encuentre la nueva energía del estado fundamental corregida por este método : E_0^{RAS} y compárela con la E_0 .

Datos:

Distancia inter nuclear: 2.855 u.a.

$$\langle 1s_{Li} | 1s_{Li} \rangle = 1 ; \langle 2s_{Li} | 2s_{Li} \rangle = 1; \langle 1s_H | 1s_H \rangle = 1$$

$$\langle 1s_{Li} | 2s_{Li} \rangle = 0.236 ; \langle 1s_{Li} | 1s_H \rangle = 0.083; \langle 2s_{Li} | 1s_H \rangle = 0.420$$

$$\text{Energías orbitales (en u.a.): } \epsilon_1 = -2.38779607, \quad \epsilon_2 = -0.27755726; \quad \epsilon_3 = 0.20937057$$

Orbitales moleculares de Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= 0.994 \phi_{1s}^{Li} + 0.023 \phi_{2s}^{Li} + 0.001 \phi_{1s}^H \\ |2\rangle &= -0.201 \phi_{1s}^{Li} + 0.538 \phi_{2s}^{Li} + 0.666 \phi_{1s}^H \\ |3\rangle &= -0.175 \phi_{1s}^{Li} + 0.994 \phi_{2s}^{Li} - 0.878 \phi_{1s}^H \end{aligned}$$

Integrales bielectrónicas:

$\langle 11 11 \rangle = 1.66558$	$\langle 21 11 \rangle = 0.140419$	$\langle 21 21 \rangle = 0.018450$
$\langle 22 11 \rangle = 0.379377$	$\langle 22 21 \rangle = 0.0004126$	$\langle 22 22 \rangle = 0.468699$
$\langle 31 11 \rangle = 0.122562$	$\langle 31 21 \rangle = 0.0158083$	$\langle 31 22 \rangle = 0.010015$
$\langle 31 31 \rangle = 0.015034$	$\langle 32 11 \rangle = 0.0326188$	$\langle 32 21 \rangle = 0.007056$
$\langle 32 22 \rangle = -0.158944$	$\langle 32 31 \rangle = -0.0018645$	$\langle 32 32 \rangle = 0.141795$
$\langle 33 11 \rangle = 0.365886$	$\langle 33 21 \rangle = 0.0026351$	$\langle 33 22 \rangle = 0.388963$
$\langle 33 31 \rangle = 0.006008$	$\langle 33 32 \rangle = -0.100191$	$\langle 33 33 \rangle = 0.355401$

Problema 3 : (3 puntos)

Se realiza un cálculo Hartree-Fock de capa cerrada para la molécula de BH utilizando una base mínima para cada átomo (B tiene 5 electrones, H tiene 1 electrón). De este cálculo se obtienen las energías orbitales ϵ_i , los orbitales moleculares de Hartree-Fock y las integrales bielectrónicas entre orbitales moleculares. La energía de la molécula BH provista por el cálculo de Hartree-Fock es $E_0 = -24.752986u.a.$. El eje internuclear es el eje $\hat{z}$ (ver los datos mas abajo).

1. Se quiere describir el estado fundamental de la molécula BH^{-2} . Despreciando la relación orbital, analice en qué orbitales se deben ubicar los dos electrones adicionales para formar un nuevo estado (unideterminantal) de menor energía. Justifique.
2. Calcule la diferencia de energía entre el estado fundamental de la molécula BH y el estado hallado en el ítem 1, BH^{-2} . Compare estas energías y justifique.

Orbitales Moleculares y energías orbitales

		1	2	3	4	5	6
Energías Orb.		-7.33837	-0.57919	-0.24615	0.27013	0.27013	0.71921
1	B 1S	0.99211	-0.20706	-0.20281	0.00000	0.00000	0.13425
2	2S	0.02978	0.57565	0.78927	0.00000	0.00000	-0.73904
3	2PX	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
4	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
5	2PZ	-0.00662	-0.22298	0.58052	0.00000	0.00000	1.01650
6	H 1S	-0.00740	0.51663	-0.37593	0.00000	0.00000	1.18806

Integrales bielectrónicas en base molecular:

$\langle 44 44 \rangle = \langle 55 55 \rangle = 0.586773$	$\langle 66 66 \rangle = 0.613023$
$\langle 46 46 \rangle = \langle 56 56 \rangle = 0.475651$	$\langle 45 45 \rangle = 0.523513$
$\langle 44 66 \rangle = \langle 55 66 \rangle = 0.031630$	$\langle 44 55 \rangle = 0.032794$