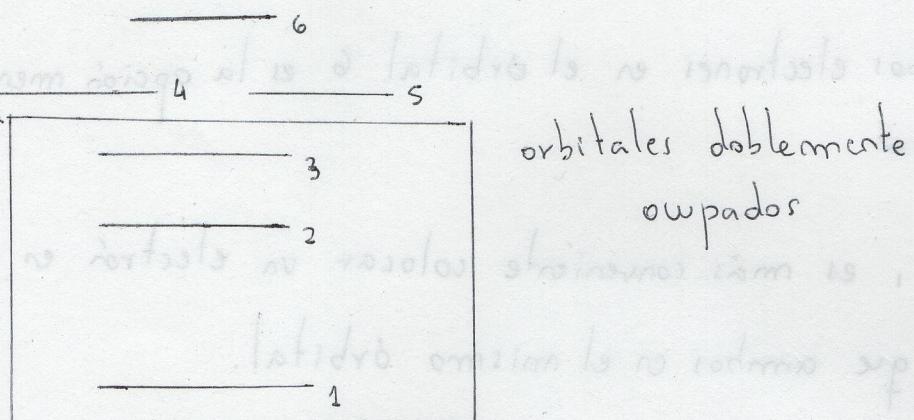


Problema 3 hoja 1  
BH, 6 electrones, HF de capa cerrada  $\Rightarrow$

$\rightarrow$  Se ocupan doblemente los 3 orbitales moleculares de menor energía.



1) Despreciando la relajación orbital, se agregan dos electrones a la molécula, eso implica un costo energético,

$$\Delta E = \epsilon_r + \epsilon_s + J_{rs} - K_{rs} \quad (r,s = 4, 5 \text{ ó } 6)$$

$\epsilon_6 > \epsilon_5 = \epsilon_4$  y  $J_{66} = \langle 66|66 \rangle > J_{55} = J_{44}$ : Si colocara los dos electrones en el mismo orbital, lo menos conveniente energéticamente es colocar ambos en el orbital 6:

$$\epsilon_6 + \epsilon_6 + J_{66} > \epsilon_5 + \epsilon_5 + J_{55} = \epsilon_4 + \epsilon_4 + J_{44}$$

También,  $K_{64} = \langle 44|66 \rangle = K_{65} = 0,031630$

$$K_{45} = 0,032794$$

$$J_{64} = \langle 46|46 \rangle = J_{56} = 0,475651$$

$$J_{45} = 0,523513$$

El costo energético de agregar un electrón en el orbital 6 y otro en el orbital 4 ó 5, ambos con espín paralelo para minimizar la energía, es

$$\epsilon_6 + \epsilon_{4/5} + J_{64} - K_{64} = \epsilon_6 + \epsilon_5 + J_{65} - K_{65} \approx 1,43$$

Mientras que el costo de colocar uno en el orbital 4 y otro en el orbital 5, ambos con espín paralelo para que el término de intercambio minimice el costo es,

$$\epsilon_4 + \epsilon_5 + J_{45} - K_{45} \approx 1.032143$$

Por lo tanto, colocar uno o ambos electrones en el orbital 6 es la opción menos conveniente.

Como  $J_{44} = J_{55} > J_{45}$ , es más conveniente colocar un electrón en el orbital 4 y otro en el 5, que ambos en el mismo orbital.

∴ Un electrón ocupará el orbital 4, y el otro el orbital 5, ambos con espín paralelo, de manera de minimizar la energía a través del término de intercambio.

2) La diferencia de energía respecto del fundamental es,

$$\Delta E = E^+ - E_0 = \epsilon_4 + \epsilon_5 + J_{45} - K_{45} \approx 1.032143$$

en donde,

$\epsilon_4$ , es la energía cinética más la energía potencial con los núcleos, más las interacciones electrón-electrón con los electrones en los órbitales ocupados de Hartree-Fock, del electrón que es agregado en el orbital 4.

$\epsilon_5$ , igual que  $\epsilon_4$  para el electrón agregado en el orbital 5

$J_{45} - K_{45}$ , son las interacciones electrón-electrón entre los dos electrones agregados.