

Estructura de la materia 3

1^{er} Cuatrimestre 2023

Serie 2 Métodos aproximados

1. **Átomo de Helio - I.** Escriba el Hamiltoniano de un átomo de helio formado por un núcleo de carga Z y dos electrones. Considerando un orbital hidrogenoide para un estado $1s$ con la forma

$$\phi_{1s}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r}$$

se propone una solución aproximada para el estado fundamental como

$$\Phi_{1s^2}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)\chi_{00}$$

- (a) Escriba explícitamente la expresión de la función de spin χ_{00} .
- (b) Compare ϕ_{1s} con el estado fundamental del átomo de hidrógeno. ¿Qué representa ζ ?
- (c) Demuestre que $\langle H \rangle = \zeta^2 - 2\zeta Z + \frac{5}{8}\zeta$, y calcule el valor de ζ que minimiza $\langle H \rangle$. ¿Por qué $\zeta \neq Z$?
- (d) Con el valor de ζ hallado en el ítem anterior, calcule $\langle H \rangle$ para el estado fundamental aproximado Φ_{1s^2} y compárela con la energía exacta $E_{exact} \simeq -2.9$ Ha.
2. **Átomo de Helio - II.** Convéncese que el estado fundamental del helio debe tener la forma

$$\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_2)[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)]$$

y escriba la matriz cuyo determinante es igual a Φ . Teniendo en cuenta las ecuaciones de Hartree-Fock para orbitales $\phi_i(\vec{q})$ (es decir, función de onda espacial más spin),

$$(\hat{h} + \hat{v}_h - \hat{K})\phi_i = \epsilon_i\phi_i,$$

donde \hat{h} es el Hamiltoniano de un cuerpo, \hat{v}_h el potencial de Hartree

$$\hat{v}_h(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \int \frac{|\phi_j(\vec{q}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^4q',$$

y \hat{K} el operador de intercambio,

$$\hat{K}\phi_i(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N \phi_j(\vec{q}) \int \frac{\phi_j^*(\vec{q}')\phi_i(\vec{q}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^4q',$$

resuelva:

- (a) Muestre que, para el estado fundamental del helio, el término con el potencial de Hartree $\hat{v}_h\phi_i$ es igual al término de intercambio $\hat{K}\phi_i$ salvo un factor numérico. ¿Qué significa esto físicamente?

- (b) Usando el ítem anterior escriba explícitamente la ecuación de Hartree-Fock para Ψ .
 ¿A qué ecuación le recuerda?
- (c) ¿Cómo queda la energía de Hartree-Fock $E_{HF}[\Phi]$?
- (d) **Opcional - Método iterativo.**

i. Proponga como *ansatz*

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r} \quad (1)$$

con $\zeta = Z - 5/16$ y calcule $E_{HF}[\Phi^{(0)}]$.

- ii. Escriba \hat{v}_h utilizando $\Psi^{(0)}$, y resuelva numéricamente la ecuación de Hartree-Fock con este \hat{v}_h para encontrar una nueva solución $\Psi^{(1)}$.
- iii. Calcule $E_{HF}[\Phi^{(1)}]$ y compárelo con $E_{HF}[\Phi^{(0)}]$.
- iv. Escriba \hat{v}_h utilizando $\Psi^{(1)}$, y resuelva numéricamente la ecuación de Hartree-Fock con este \hat{v}_h para encontrar una nueva solución $\Psi^{(2)}$.
- v. Calcule $E_{HF}[\Phi^{(2)}]$ y compárelo con $E_{HF}[\Phi^{(1)}]$ y $E_{HF}[\Phi^{(0)}]$.
- vi. Repita este procedimiento hasta que la diferencia relativa entre $E_{HF}[\Phi^{(n)}]$ y $E_{HF}[\Phi^{(n-1)}]$ sea lo suficientemente chica. ¿Cómo se compara $E_{HF}[\Phi^{(n)}]$ con la energía obtenida en el ejercicio 1 de esta guía?
3. Pruebe que la expansión de las energías orbitales en términos de los spin-orbitales de Hartree-Fock se puede convertir, para un sistema de capa cerrada, a la expresión: $\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_b^{N/2} (2J_{bi} - K_{bi})$, donde $N/2$ es el número de orbitales espaciales ocupados y N el número de electrones del sistema.
4. **Potencial de Ionización.** Considerando un estado ionizado del sistema en el cual un electrón ha sido sacado del spin-orbital χ_a del estado de Hartree-Fock $|\Psi_0^N\rangle$,

$$|\Psi_0^{N-1}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_{a-1} \chi_{a+1} \dots \chi_N\rangle$$

Demuestre que la energía necesaria para este proceso de ionización, IP , es,

$$IP = E_0^{N-1} - E_0^N = -\langle a|h|a\rangle - \sum_{b(ocu)}^N \langle ab||ab\rangle = -\varepsilon_a$$

5. **Doble ionización.** Muestre que la energía requerida para mover un electrón de χ_c y uno de χ_d para generar un estado dado por el determinante $|\Psi_{cd}^{N-2}\rangle$ es:

$$-\varepsilon_c - \varepsilon_d + \langle \mathbf{cd} | \mathbf{cd} \rangle - \langle \mathbf{cd} | \mathbf{dc} \rangle$$

Moléculas

6. Se quiere estudiar la estabilidad de la molécula de hidrógeno ionizada H_2^+ , para lo cual se utiliza una base mínima compuesta por los orbitales espaciales atómicos $|1s_A\rangle$ y $|1s_B\rangle$ centrados en cada átomo A y B. Los mismos son autoestados del Hamiltoniano del átomo de hidrógeno centrado en cada núcleo correspondiente.

(a) Escriba el Hamiltoniano \hat{H} correspondiente al sistema. Con ello:

- i. Muestre que las siguientes combinaciones de los orbitales espaciales atómicos:

$$\phi_1 = [2(1 + S)]^{-1/2} (|1s_A\rangle + |1s_B\rangle) \quad \phi_2 = [2(1 - S)]^{-1/2} (|1s_A\rangle - |1s_B\rangle)$$

donde $S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$, son autoestados del operador paridad $\hat{\pi}$, y que a su vez $[\hat{\pi}, \hat{H}] = 0$.

- ii. Escriba la matriz que surge de proyectar el Hamiltoniano en la base dada por ϕ_1 y ϕ_2 .
- iii. Del resultado anterior muestre que ϕ_1 es la mejor aproximación al estado fundamental de la molécula para esta base mínima desde el punto de vista variacional.
- (b) Muestre que la energía de la molécula H_2^+ , a una distancia internuclear R en su estado fundamental es:

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

donde E_H es la energía del átomo de hidrógeno, $V_1 = \left\langle 1s_A \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} \right| 1s_A \right\rangle$ y $V_2 = \left\langle 1s_A \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} \right| 1s_B \right\rangle$

- (c) Use los datos de la tabla para hallar la curva de energía $E(R)$ y determine la energía de disociación del enlace y la longitud de equilibrio del mismo. Compare con la longitud de equilibrio de la molécula no ionizada H_2 , cuya medición da 1.4 au y cuyo cálculo numérico con el método STO3G da 1.346 au. Recuerde que necesitará evaluar el término de repulsión nuclear.

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

Table 1:

Considere las siguientes ayudas:

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

- (d) ¿Puede asegurar que el sistema es ligado a partir de este cálculo rudimentario? Justifique.
- (e) Muestre que el orbital ϕ_2 es antiligante.

7. ¿Cuál es el estado de Hartree-Fock para la molécula de H_2 en base mínima? Proponga un estado en base a los ejercicios ya resueltos. Para el estado propuesto:

- (a) Escriba en forma explícita el operador de Fock.
- (b) Halle los elementos de matriz del operador de Fock hallado en el ítem (a) en la propia base mínima. ¿Cuál es la dimensión de la matriz hallada?
- (c) ¿Qué características debe tener dicha matriz si el estado propuesto es efectivamente el de Hartree-Fock?
- (d) 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.

Considere los valores de las siguientes integrales: $h_{11} = -1,2528$; $h_{22} = -0,4756$; $j_{11} = 0,6746$; $j_{12} = 0,6636$; $k_{12} = 0,1813$; $j_{22} = 0,6975$ (para un valor de distancia internuclear $R = 1.4$ au).

Espectros vibracionales y rotacionales moleculares

8. Especificar cuáles de las siguientes moléculas tienen espectro rotacional de microondas, rotacional Raman, vibracional infrarrojo y vibracional Raman:

- H_2O
- NH_3
- N_2O
- CH_4

9. Esquematizar y describir la estructura del espectro vibracional Raman del monóxido de carbono (CO).