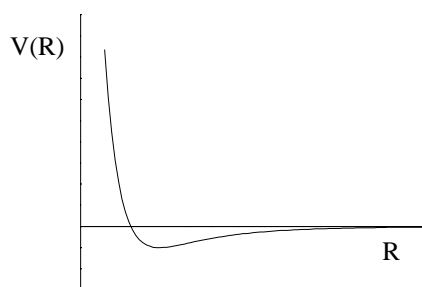
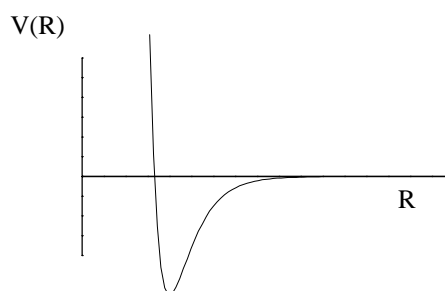


Estructura de la materia 3
Serie 6 – Aplicaciones de Hartree-Fock
Cátedra Horacio Grinberg.
Verano 2006

1. ¿Cuál es el estado de Hartree-Fock para el H_2 en base mínima? Justifique. Para este estado, evalúe:
 - a) 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 11 de la Serie 2)
 - b) Discuta en cuántos bloques se puede separar la matriz de CI Completo (*full CI*) empleando la simetría espacial y de espín de los orbitales. ¿qué simetría tienen los excitados en orden creciente?
2. Explique por qué la curva de energía potencial $V(R)$ para dos átomos de He y para dos átomos de H son radicalmente diferentes (para el estado electrónico fundamental). Relacionarlo con el llenado de orbitales enlazantes y antienlazantes en cada caso.



He - Lennard Jones
 $\Delta \ll kT$ (T ambiente)



H - Morse
 $\Delta \gg kT$ (T ambiente)

3. Usando los datos de la tabla, obtenga las curvas de disociación del H_2 en base mínima empleando RHF y *full CI*. ¿Cuál es la distancia de equilibrio en cada caso?

R	ϵ_1	ϵ_2	J_{11}	J_{12}	J_{22}	K_{12}
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).

ϵ_1 y ϵ_2 energías orbitales, R distancia intermolecular, J_{ab} y K_{ab} integrales de Coulomb e intercambio.

4. Suponga que a la base mínima de funciones 1s del H_2 se le agrega una función tipo p_z sobre cada H (z es el eje internuclear).
 - a) Construya todas las funciones orbitales posibles y clasifíquelas de acuerdo con la simetría del problema.
 - b) Construya todos los determinantes de dos electrones de simetría $^1\Sigma_g^+$ (es decir, determine la dimensión del bloque $^1\Sigma_g^+$ de la matriz CI en esa base).

5.
 - i) A partir de los orbitales atómicos que constituyen la base mínima para la serie de moléculas diatómicas X_2 ($X=H, Li, C, N$ y F) construya una posible base de orbitales moleculares.
 - ii) A partir de los cálculos numéricos realizados para las moléculas diatómicas que figuran en el Anexo de este problema:
 - a) Analice la ocupación de los orbitales moleculares, su simetría y su carácter enlazante o antienlazante.
 - b) Analice en particular la molécula de NO (los datos de la tabla son de la molécula NO ionizada).

Molécula	Simetría	Molécula	Simetría
H_2	$^1\Sigma_g^+$	O_2	$^3\Sigma_g^-$
Li_2	$^1\Sigma_g^+$	F_2	$^1\Sigma_g^+$
C_2	$^1\Sigma_g^+$	O_2^+	$^2\Pi_g$
N_2	$^1\Sigma_g^+$	NO	$^2\Pi$

Simetría del estado fundamental de algunas moléculas diatómicas (observadas).

6. Muestre

a) Que $H_0 = \sum f(i)$ es tal que cualquier estado unideterminantal $|\Psi_0\rangle = |\dots\chi_a\dots\rangle$ es autofunción de \mathbf{H}_0 con autovalor $\mathbf{E}_0 = \sum \epsilon_a$.

b) Que en consecuencia, el hamiltoniano H puede partirse en la forma:

$$H = H_0 + V$$

donde V es el "potencial de fluctuaciones"

$$V = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{\text{HF}}(\mathbf{i}),$$

es decir el potencial de interacción al que se le ha restado el "campo medio"

$$v^{\text{HF}}(\mathbf{i}) = \sum \mathbf{J}_b(\mathbf{i}) - \mathbf{K}_b(\mathbf{i})$$

c) considerando a V como perturbación y utilizando la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrodinger, halle la corrección a segundo orden a la energía debida a la correlación electrónica, y la corrección consistente en la función de onda.

7. El oxígeno es paramagnético. En estado gaseoso y a $T=293\text{K}$ su susceptibilidad magnética es $\chi=3449 \times 10^{-6}$ por mol en unidades cgs. La relación entre la susceptibilidad macroscópica y el momento dipolar magnético permanente μ_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 α es una constante del orden de 1 y n es el número de moléculas por mol en este caso.

- Estime el valor del momento dipolar magnético de la molécula de O_2 .
- El isótopo $A=16$ de 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 μ_N es el magnetón nuclear que se relaciona con el magnetón de Bohr β mediante el cociente de las masas del protón y el electrón, $\mu_N = \beta m_e / M_p$. El factor giromagnético del ^{17}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 O_2 es de origen nuclear o electrónico.
- A continuación se dan los datos de un cálculo RHF de capa cerrada para la molécula de O_2 con 14 electrones (z es el eje internuclear).
 - Clasifique de acuerdo con su simetría espacial a los orbitales ocupados en orden creciente de energía orbital.
 - 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 O_2 con sus 16 electrones.

		1	2	3	4	5
		(SGU)--O	(SGG)--O	(SGG)--O	(SGU)--O	(SGG)--O
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

3 symmetry adapted basis functions of AG symmetry.
0 symmetry adapted basis functions of B1G symmetry.
1 symmetry adapted basis functions of B2G symmetry.
1 symmetry adapted basis functions of B3G symmetry.
0 symmetry adapted basis functions of AU symmetry.
3 symmetry adapted basis functions of B1U symmetry.
1 symmetry adapted basis functions of B2U symmetry.
1 symmetry adapted basis functions of B3U symmetry.

Integrales bielectrónicas en la base molecular:

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

iii) ¿Cuánto vale el momento dipolar magnético de la molécula de O₂ en ese estado? Compare con **b**).

Anexo del Problema 5

H₂

Base: STO-3G
EHF=-1.1175059

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	1	0	0.000000	0.000000	0.356115
2	1	0	0.000000	0.000000	-0.356115

Rotational constants (GHZ): 0.0000000 1977.0684221 1977.0684221

Molecular Orbital Coefficients

				1	2
				(SGG)--O	(SGU)--V
EIGENVALUES	--			-0.59022	0.70065
1	1	H	1S	0.54586	1.24624
2	2	H	1S	0.54586	-1.24624



Li₂

Base: STO-3G
EHF=-14.6387473

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	3	0	0.000000	0.000000	1.348272
2	3	0	0.000000	0.000000	-1.348272

Rotational constants (GHZ): 0.0000000 19.8126462 19.8126462

Molecular Orbital Coefficients

			1	2	3	4	5
			(SGU)--O	(SGG)--O	(SGG)--O	(SGU)--V	(PIU)--V
EIGENVALUES --			-2.33043	-2.33038	-0.14889	0.08229	0.13427
1	1	Li 1S	0.70039	0.70095	-0.19732	-0.17944	0.00000
2		2S	0.03709	0.02026	0.56831	0.70124	0.00000
3		2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.62604
5		2PZ	-0.00804	0.00166	-0.10192	0.30462	0.00000
6	2	Li 1S	-0.70039	0.70095	-0.19732	0.17944	0.00000
7		2S	-0.03709	0.02026	0.56831	-0.70124	0.00000
8		2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
9		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.62604
10		2PZ	-0.00804	-0.00166	0.10192	0.30462	0.00000

			6	7	8	9	10
			(PIU)--V	(SGG)--V	(PIG)--V	(PIG)--V	(SGU)--V
EIGENVALUES --			0.13427	0.15710	0.23935	0.23935	0.46357
1	1	Li 1S	0.00000	-0.03563	0.00000	0.00000	-0.13688
2		2S	0.00000	0.29063	0.00000	0.00000	1.20405
3		2PX	0.62604	0.00000	0.83088	0.00000	0.00000
4		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.83088	0.00000
5		2PZ	0.00000	0.64093	0.00000	0.00000	-1.19031
6	2	Li 1S	0.00000	-0.03563	0.00000	0.00000	0.13688
7		2S	0.00000	0.29063	0.00000	0.00000	-1.20405
8		2PX	0.62604	0.00000	-0.83088	0.00000	0.00000
9		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	-0.83088	0.00000
10		2PZ	0.00000	-0.64093	0.00000	0.00000	-1.19031



C₂

Base: STO-3G
EHF=-74.4222012

Input orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	-0.616669
2	6	0	0.000000	0.000000	0.616669

Rotational constants (GHZ): 0.000000 55.3735424 55.3735424

Molecular Orbital Coefficients

				1	2	3	4	5
				(SGG)--O	(SGU)--O	(SGG)--O	(SGU)--O	(PIU)--O
EIGENVALUES --				-11.05190	-11.05026	-0.97365	-0.42520	-0.37371
1	1	C	1S	0.70241	0.70239	-0.19427	-0.18179	0.00000
2			2S	0.01433	0.02798	0.53061	0.74827	0.00000
3			2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.62359
4			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5			2PZ	-0.00138	-0.00910	-0.17397	0.26272	0.00000
6	2	C	1S	0.70241	-0.70239	-0.19427	0.18179	0.00000
7			2S	0.01433	-0.02798	0.53061	-0.74827	0.00000
8			2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.62359
9			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
10			2PZ	0.00138	-0.00910	0.17397	0.26272	0.00000
				6	7	8	9	10
				(PIU)--O	(SGG)--V	(PIG)--V	(PIG)--V	(SGU)--V
EIGENVALUES --				-0.37371	0.03090	0.35009	0.35009	1.16058
1	1	C	1S	0.00000	-0.05275	0.00000	0.00000	-0.13304
2			2S	0.00000	0.35412	0.00000	0.00000	1.23698
3			2PX	0.00000	0.00000	0.83671	0.00000	0.00000
4			2PY	0.62359	0.00000	0.00000	0.83671	0.00000
5			2PZ	0.00000	0.62708	0.00000	0.00000	-1.22901
6	2	C	1S	0.00000	-0.05275	0.00000	0.00000	0.13304
7			2S	0.00000	0.35412	0.00000	0.00000	-1.23698
8			2PX	0.00000	0.00000	-0.83671	0.00000	0.00000
9			2PY	0.62359	0.00000	0.00000	-0.83671	0.00000
10			2PZ	0.00000	-0.62708	0.00000	0.00000	-1.22901

N₂

Base: STO-3G
EHF= -107.5006543

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	0.000000	0.000000	0.566964
2	7	0	0.000000	0.000000	-0.566964

Rotational constants (GHZ): 0.000000 56.1375016 56.1375016

Molecular Orbital Coefficients

				1	2	3	4	5
				(SGG)--O	(SGU)--O	(SGG)--O	(SGU)--O	(PIU)--O
EIGENVALUES --				-15.50630	-15.50493	-1.40841	-0.72754	-0.54854
1	1	N	1S	0.70318	0.70282	-0.17370	-0.17256	0.00000
2			2S	0.01286	0.02571	0.50002	0.74662	0.00000
3			2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.62965
4			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5			2PZ	-0.00171	-0.00924	-0.23025	0.25274	0.00000
6	2	N	1S	0.70318	-0.70282	-0.17370	0.17256	0.00000
7			2S	0.01286	-0.02571	0.50002	-0.74662	0.00000
8			2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.62965
9			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
10			2PZ	0.00171	-0.00924	0.23025	0.25274	0.00000
				6	7	8	9	10
				(PIU)--O	(SGG)--O	(PIG)--V	(PIG)--V	(SGU)--V
EIGENVALUES --				-0.54854	-0.53023	0.26528	0.26528	1.04064
1	1	N	1S	0.00000	-0.06956	0.00000	0.00000	0.12482
2			2S	0.00000	0.39957	0.00000	0.00000	-1.09442
3			2PX	0.00000	0.00000	0.82263	0.00000	0.00000
4			2PY	0.62965	0.00000	0.00000	0.82263	0.00000
5			2PZ	0.00000	0.60424	0.00000	0.00000	1.16287
6	2	N	1S	0.00000	-0.06956	0.00000	0.00000	-0.12482
7			2S	0.00000	0.39957	0.00000	0.00000	1.09442
8			2PX	0.00000	0.00000	-0.82263	0.00000	0.00000
9			2PY	0.62965	0.00000	0.00000	-0.82263	0.00000
10			2PZ	0.00000	-0.60424	0.00000	0.00000	1.16287



.....
F₂

Base: STO-3G
 EHF= -195.9816246

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	9	0	0.000000	0.000000	0.657306
2	9	0	0.000000	0.000000	-0.657306

Rotational constants (GHZ): 0.000000 30.7846699 30.7846699

Molecular Orbital Coefficients

			1	2	3	4	5
			(SGU)--O	(SGG)--O	(SGG)--O	(SGU)--O	(PIU)--O
EIGENVALUES --			-26.04780	-26.04677	-1.68460	-1.32674	-0.64131
1	1	F 1S	0.70328	0.70383	-0.17436	-0.19128	0.00000
2		2S	0.01623	0.01282	0.64816	0.76806	0.00000
3		2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.68273
5		2PZ	-0.00288	0.00048	-0.10712	0.08555	0.00000
6	2	F 1S	-0.70328	0.70383	-0.17436	0.19128	0.00000
7		2S	-0.01623	0.01282	0.64816	-0.76806	0.00000
8		2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
9		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.68273
10		2PZ	-0.00288	-0.00048	0.10712	0.08555	0.00000
			6	7	8	9	10
			(PIU)--O	(SGG)--O	(PIG)--O	(PIG)--O	(SGU)--V
EIGENVALUES --			-0.64131	-0.59605	-0.45446	-0.45446	0.44558
1	1	F 1S	0.00000	-0.04813	0.00000	0.00000	0.05598
2		2S	0.00000	0.22530	0.00000	0.00000	-0.28338
3		2PX	0.68273	0.00000	0.73429	0.00000	0.00000
4		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.73429	0.00000
5		2PZ	0.00000	0.63926	0.00000	0.00000	0.82460
6	2	F 1S	0.00000	-0.04813	0.00000	0.00000	-0.05598
7		2S	0.00000	0.22530	0.00000	0.00000	0.28338
8		2PX	0.68273	0.00000	-0.73429	0.00000	0.00000
9		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	-0.73429	0.00000
10		2PZ	0.00000	-0.63926	0.00000	0.00000	0.82460

.....

NO⁺ (14 electrones)

Base: STO-3G

ERHF=--127,203549939892

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.552813	0.000000	0.000000
2	7	0	-0.631787	0.000000	0.000000

Rotational constants (GHZ): 0.0000000 48.2347883 48.2347883

Molecular Orbital Coefficients

Orbital	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Energía Orbital	-21,177	-16,232	-2,1135	-1,3571	-1,1113	-1,1113	-1,0920	-0,3204	-0,3204	0,3050
1s _N	0,0005	0,9947	-0,1358	-0,1820	0,0000	0,0000	-0,1141	0,0000	0,0000	-0,1100
2s _N	-0,0068	0,0234	0,3736	0,7412	0,0000	0,0000	0,5596	0,0000	0,0000	0,8067
2p _{xN}	-0,0055	0,0060	0,2079	-0,0395	0,0000	0,0000	-0,5972	0,0000	0,0000	1,1005
2p _{yN}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5373	0,0000	0,0000	0,8707	0,0000	0,0000
2p _{zN}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5373	0,0000	0,0000	0,8707	0,0000
1s _O	0,9946	0,0003	-0,1953	0,1645	0,0000	0,0000	-0,0430	0,0000	0,0000	0,1129
2s _O	0,0244	-0,0066	0,6507	-0,7538	0,0000	0,0000	0,2397	0,0000	0,0000	-0,8498
2p _{xO}	-0,0059	0,0034	-0,2380	-0,3643	0,0000	0,0000	0,5592	0,0000	0,0000	0,9993
2p _{yO}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7374	0,0000	0,0000	-0,7093	0,0000	0,0000
2p _{zO}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7374	0,0000	0,0000	-0,7093	0,0000