

QUÍMICA CUÁNTICA I CLAVE 1404

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

2020 Facultad de Química, UNAM

La presente guía es un material de apoyo para los alumnos de la Facultad de Química que presentarán el examen extraordinario de QUÍMICA CUÁNTICA I con clave 1404. Esta guía en ningún momento sustituye el curso de la materia ni el contenido de los textos mencionados en la bibliografía. Los problemas presentados se encuentran de acuerdo con el programa de la materia y pueden o no estar incluidos en el Examen Extraordinario.

Primera versión, agosto 2020

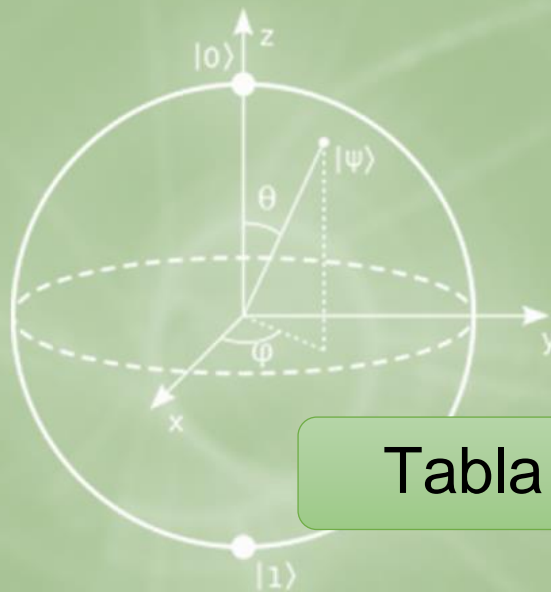


Tabla de Contenido

1. Fundamentos de la mecánica cuántica. Presentación axiomática. Teoremas fundamentales	4
2. Aplicaciones de la mecánica cuántica a sistemas sencillos (Problemas sencillos)	4
2.1 Partícula libre	4
2.2 Partícula en una caja de potencial (1D, 2D y 3D)	4
2.3 Partícula en un pozo de potencial (barreras finitas, opcional)	4
2.4 Efecto túnel.....	4
2.5 Potencial periódico (mencionado no trabajado, opcional).....	4
2.6 Oscilador armónico	4
2.7 Rotor rígido.....	4
3. Átomo de Hidrógeno, Solución de la ecuación de Schrödinger, Orbitales.....	4
3.1 Momento Angular y Espín.....	4
3.2 Momento angular en mecánica cuántica	4

3.3	Experimento Stern-Gerlach y momento magnético.....	4
3.4	Momento angular de espín.....	4
3.5	Sistemas de N partículas indistinguibles	4
3.6	Estadística de fermiones y Postulado de Pauli	4
3.7	Funciones de onda simétricas y antisimétricas	4

Sección uno

1. Fundamentos de la mecánica cuántica. Presentación axiomática. Teoremas fundamentales
2. Aplicaciones de la mecánica cuántica a sistemas sencillos (Problemas sencillos)
 - 2.1 Partícula libre
 - 2.2 Partícula en una caja de potencial (1D, 2D y 3D)
 - 2.3 Partícula en un pozo de potencial (barreras finitas, opcional)
 - 2.4 Efecto túnel
 - 2.5 Potencial periódico (mencionado no trabajado, opcional)
 - 2.6 Oscilador armónico
 - 2.7 Rotor rígido
3. Átomo de Hidrógeno, Solución de la ecuación de Schrödinger, Orbitales
 - 3.1 Momento Angular y Espín
 - 3.2 Momento angular en mecánica cuántica
 - 3.3 Experimento Stern-Gerlach y momento magnético
 - 3.4 Momento angular de espín
 - 3.5 Sistemas de N partículas indistinguibles
 - 3.6 Estadística de fermiones y Postulado de Pauli
 - 3.7 Funciones de onda simétricas y antisimétricas

Postulados de la mecánica cuántica

Postulado I: El estado de un sistema físico está descrito por una función $\Psi(q,t)$ de las coordenadas (q) y del tiempo (t). Esta función, llamada función de estado o función de onda, contiene toda la información que es posible determinar acerca del sistema. Además, postulamos que $\Psi(q,t)$ toma valores simples, es finita, continua, con derivadas continuas y de cuadrado integrable.

Postulado II: La evolución en el tiempo del estado de un sistema está dada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi(q, t)$$

Donde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, siendo h una constante universal conocida como constante de Planck, y donde \hat{H} es el operador de Hamilton (o Hamiltoniano) del sistema. Para una única partícula moviéndose a lo largo del eje x , \hat{H} viene dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t)$$

Postulado III: A cada observable físico en Mecánica Cuántica le corresponde un operador lineal y hermítico. Para encontrar dicho operador, escribimos la expresión mecanoclásica del observable en términos de las coordenadas cartesianas y de los momentos lineales correspondientes. A continuación, reemplazamos cada coordenada x por el operador \hat{x} (multiplica por x) y cada momento lineal p_x por el operador $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.

Postulado IV: Independientemente de cuál sea la función de estado de un sistema, los únicos valores que pueden resultar de una medida del observable físico A son los valores propios a , de la ecuación:

$$\hat{A}f_i = a f_i$$

Postulado V.- Si \hat{A} es un operador hermítico lineal que representa un observable físico, entonces las funciones propias ψ_i de la ecuación de valores propios $\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$, forman un conjunto completo. Esto quiere decir que cualquier función de estado Ψ que satisfaga las mismas condiciones límite que cada ψ_i puede expresarse como combinación lineal de los estados propios de \hat{A} .

$$\Psi = \sum c_i \psi_i$$

Postulado VI.- Si $\psi_i(q,t)$ es la función de estado normalizada de un sistema al tiempo t , entonces el valor medio de un observable físico A en el instante t es:

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi dq$$

Problema 1. La función de onda para el estado basal de un oscilador armónico tiene la forma de una función gaussiana e^{-gx^2} , donde x es el desplazamiento de equilibrio. Demuestre que esta función es una función propia para el oscilador armónico y encuentre g en términos de la masa y de la constante de fuerza k .

Solución:

$$\Psi = e^{-gx^2}$$

$$\frac{d\Psi}{dx} = -2gxe^{-gx^2}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -2gx(-2gxe^{-gx^2}) + e^{-gx^2}(-2g)$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = 4g^2x^2e^{-gx^2} - 2ge^{-gx^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m}(4g^2x^2 - 2g)e^{-gx^2} + \frac{1}{2}kx^2e^{-gx^2} = Ee^{-gx^2}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m}(4g^2x^2 - 2g) + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

$$\frac{\hbar^2}{2m}(4g^2x^2) = \frac{1}{2}kx^2$$

$$\frac{\hbar^2}{2m}(4g^2x^2) = \frac{1}{2}kx^2$$

$$\frac{\hbar^2 2g^2}{m} = \frac{k}{2}$$

$$g^2 = \frac{mk}{4\hbar^2}$$

$$g = \frac{1}{2\hbar}(mk)^{1/2}$$

Problema 2, Cuando el litio se irradia con luz, la energía cinética de los electrones expulsados es 2.935×10^{-19} J para $\lambda = 300$ nm y 1.280×10^{-19} para $\lambda = 400$ nm. Calcule:

- La constante de Planck
- La frecuencia umbral
- La función trabajo

Solución:

Tenemos que

$$(KE)_1 - (KE)_2 = h(\nu_1 - \nu_2) = hc \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)$$

$$1.66 \times 10^{-19} \text{ J} = h(2.998 \times 10^8 \text{ m/s}) \left(\frac{1}{300 \times 10^{-9} \text{ m}} - \frac{1}{400 \times 10^{-9} \text{ m}} \right)$$

Por lo tanto

$$h = \frac{1.655 \times 10^{-19} \text{ J}}{2.498 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6.625 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

usando $\lambda = 300 \text{ nm}$, obtenemos

$$2.935 \times 10^{-19} \text{ J} = \frac{hc}{300 \times 10^{-9} \text{ m}} - h\nu_0$$

$$\nu_0 = 5.564 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\phi = h\nu_0 = 3.687 \times 10^{-19} \text{ J} = 2.301 \text{ eV}$$

Problema 3. Sean \hat{A} y \hat{B} dos operadores hermitianos. Muestra que su producto $\hat{A}\hat{B}$ es hermitiano si y sólo si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Solución:

Parte si. Suponemos que $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ y demostramos que el producto $\hat{A}\hat{B}$ es hermitiano.

Puesto que \hat{A} y \hat{B} son hermitianos, es decir,

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad \text{y} \quad \hat{B} = \hat{B}^\dagger, \quad (1)$$

y como por hipótesis estos operadores conmutan, se tiene que,

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger = (\hat{A}\hat{B})^\dagger, \quad (2)$$

con lo que se muestra lo que se pide. En la ecuación (2) se utiliza el resultado que el adjunto de un producto de operadores es el producto de los adjuntos de los operadores en orden inverso,

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger. \quad (3)$$

Parte sólo si. Suponemos que el producto de dos operadores hermitianos es hermitiano. Entonces,

$$\hat{A}\hat{B} = (\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger = \hat{B}\hat{A}, \quad (4)$$

con lo que se muestra lo que se pide. En la ecuación (4) se utiliza la fórmula (3) y la hermiticidad de \hat{A} y \hat{B} , como se expresa en las ecuaciones (1).

Problema 4. La función de distribución de probabilidad clásica para una partícula en una caja de potencial de paredes infinitas con longitud a es,

$$\mathbb{P}(x) = \begin{cases} \frac{1}{a} & \text{si } x \in (0, a) \\ 0 & \text{si } x \notin (0, a) \end{cases}$$

¿Cuál es el promedio y la varianza en la posición de la partícula?

Solución:

El promedio de la posición de la partícula está dado por

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \mathbb{P}(x) dx = \frac{1}{a} \int_0^a x dx = \frac{1}{a} \frac{x^2}{2} \Big|_0^a = \frac{a}{2}.$$

Por otro lado, la varianza es

$$\begin{aligned} \sigma_x^2 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \mathbb{P}(x) dx - \frac{a^2}{4} \\ &= \frac{1}{a} \int_0^a x^2 dx - \frac{a^2}{4} = \frac{1}{a} \frac{x^3}{3} \Big|_0^a - \frac{a^2}{4} = \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{4} = \frac{a^2}{12}. \end{aligned}$$

Problema 5. El Hamiltoniano (en coordenadas esféricas) de un átomo de hidrógeno en un campo eléctrico uniforme F_z en el eje z es

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} + F_z \cos \theta \quad (5a)$$

Considera la partición del Hamiltoniano (5a) en

$$\hat{H} = \overbrace{-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}}^{\hat{H}^0} + \underbrace{F_z \cos \theta}_{\hat{H}'} \quad (5b)$$

donde el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno aislado se considera como un Hamiltoniano no perturbado (\hat{H}^0) y el término correspondiente al campo eléctrico

como una perturbación (\hat{H}'). Determina la corrección de la energía a primer orden para el estado basal de este sistema.

Solución:

La corrección a la energía a primer orden para el estado basal está dada por,

$$E^{(1)} = \int (\Psi_0^{(0)})^* \hat{H}' \Psi_0^{(0)} d\mathbf{r},$$

donde $\Psi_0^{(0)}$ es la función de onda del estado basal del sistema no perturbado,

$$\hat{H}^{(0)} \Psi_0^{(0)} = E_0^{(0)} \Psi_0^{(0)}.$$

Luego, la corrección a primer orden para el sistema especificado en este problema es

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int (1s(\mathbf{r}))^* (F_z \cos \theta) (1s(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \\ &= \frac{F_z}{\pi a_0^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-2r/a_0} \cos \theta r^2 \sin \theta d\phi d\theta dr \\ &= \frac{F_z}{\pi a_0^3} \left(\int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0} dr \right) \left(\int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \right) \left(\int_0^{2\pi} d\phi \right) = \frac{F_z}{\pi a_0^3} \left(\frac{a_0^3}{4} \right) (0) (2\pi) = 0, \end{aligned}$$

es decir, $E^{(1)} = 0$ para este sistema. En otras palabras, las correcciones a la energía empiezan a partir de segundo orden.

Problema 6. La regla de selección del oscilador armónico es $\Delta v = \pm 1$, donde v es el número cuántico asociado a la energía de este sistema,

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu.$$

En esta ecuación $v = 0, 1, 2, \dots$, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del oscilador

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

donde k es la constante del resorte y m la masa del oscilador. Muestra que el espectro de absorción de un oscilador armónico consta de una sola línea ¿cuál es la frecuencia del fotón correspondiente a tal absorción?

Solución:

Como la energía del oscilador armónico es una función creciente de ν , entonces la absorción de este sistema implica $\Delta\nu = 1$. Para tal cambio en ν , el cambio de energía es:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\nu \rightarrow \nu+1} &= E(\nu + 1) - E(\nu) = \left(\nu + 1 + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu \\ &= h\nu. \end{aligned} \tag{6a}$$

Puesto que el lado derecho de la ecuación (6a) es independiente de ν se concluye que el oscilador armónico absorberá la misma cantidad de energía, $h\nu$, sin importar el número cuántico ν de su estado inicial y por ende, su espectro de absorción tendrá solamente una línea. La frecuencia del fotón absorbido equivale a la frecuencia del oscilador ν .

Problema 7. Considere una partícula microscópica en una caja tridimensional rectangular con $l_x = l_y = l_z/2$. Calcular la energía cuando $n_x = 1$, $n_y = 2$ y $n_z = 2$.

Solución:

$$E = \left(\frac{h^2}{8m}\right) \left[\frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2} \right]$$

$$l_x = l_y \qquad \frac{l_z}{2} = l_x = l_y = 2l_x$$

$$E = \left(\frac{h^2}{8ml_y^2}\right) \left[n_x^2 + n_y^2 + \frac{n_z^2}{4} \right]$$

Para $n_x = 1$, $n_y = 2$ y $n_z = 2$.

$$E = \left(\frac{h^2}{8ml_x^2} \right) [1 + 4 + 1] = \frac{6h^2}{8ml_x^2}$$

$$E = \frac{3h^2}{4ml_x^2}$$

Problema 8. Muestre que la probabilidad de hallar a las dos partículas en el mismo sitio ($x_1 = x_2 = x$) no es cero, lo que es físicamente inaceptable.

Solución:

Para resolver esto hacemos una Combinación Lineal (CL) de las dos posibles soluciones:

$$\Psi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{n_1}(x_1)\Psi_{n_2}(x_2) \pm \Psi_{n_2}(x_1)\Psi_{n_1}(x_2)]$$

La **suma** en la expresión anterior no resuelve el segundo problema optamos por la diferencia:

$$\Psi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{n_1}(x_1)\Psi_{n_2}(x_2) - \Psi_{n_2}(x_1)\Psi_{n_1}(x_2)]$$

Donde constatamos que

$$\Psi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = -\Psi_{n_1, n_2}(x_2, x_1)$$

Hay anti-simetría ante el intercambio de partículas, pero la densidad de probabilidad ($|\Psi_{n_1, n_2}(x_1, x_2)|^2 = |\Psi_{n_1, n_2}(x_2, x_1)|^2$) es la misma.

Problema 9. Muestre que la CL siguiente resuelve ambos problemas:

$$\Psi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{n_1}(x_1)\Psi_{n_2}(x_2) - \Psi_{n_2}(x_1)\Psi_{n_1}(x_2)]$$

Solución:

Cuando $n_1 = n_2 = n$;

$$\Psi_{n,n}(x_1, x_2) = 0$$

Conclusiones:

- La distinguibilidad de un sistema de N partículas implica que la solución deba ser una CL.
- La permutación de (las coordenadas de las) partículas en la CL debe también ser solución.
- La solución debe dar probabilidad cero cuando se evalúa la función de onda en coordenadas $x_i = x_j$

La expresión: $\Psi_{n,n}(x_1, x_2) = 0$ es un **Principio de exclusión**

Problema 10. Obtenga los valores esperados de la energía cinética y de la energía potencial correspondientes a un oscilador armónico en su estado fundamental.

Solución:

La función de onda del estado fundamental del oscilador armónico está dada por,

$$\psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

Para conocer el valor esperado de la energía cinética aplicamos directamente la integral del valor esperado,

$$\langle E_c \rangle = \int \psi_0^* \hat{T} \psi_0 d\tau = \int \left\{ \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \right\}^* \hat{T} \left\{ \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \right\} d\tau$$

Reacomodando y recordando que el operador mecánico-cuántico de la energía cinética es, $\hat{T} = -(\hbar^2 / 2m)(d^2/dx^2)$,

$$\langle E_c \rangle = \int \psi_0^* \hat{T} \psi_0 d\tau = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \hat{T} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} d\tau = -\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \int e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx$$

$$\langle E_c \rangle = \int \psi_0^* \hat{T} \psi_0 d\tau = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \hat{T} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} d\tau = -\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \int e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx$$

Como,

$$\frac{d^2}{dx^2} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} = -[\alpha - \alpha^2 x^2] e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

Entonces,

$$\langle E_c \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \int e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} [\alpha - \alpha^2 x^2] e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx$$

Aplicando ley de los exponentes se obtiene que,

$$\langle E_c \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \int [\alpha - \alpha^2 x^2] e^{-\alpha x^2} dx = \alpha \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \int e^{-\alpha x^2} dx - \alpha^2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \int x^2 e^{-\alpha x^2} dx$$

Resolviendo las integrales,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = 2 \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

e insertándolas en la ecuación del valor esperado de la energía cinética,

$$\langle E_c \rangle = \alpha \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} - \alpha^2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

recordando ahora que $\alpha = 2\pi\nu m/\hbar$ y después de la simplificación se obtiene el resultado,

$$\langle E_c \rangle = \frac{\hbar}{4} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Aplicando ahora la integral del valor esperado para la energía potencial tenemos,

$$\langle E_p \rangle = \int \psi_0^* \hat{V} \psi_0 d\tau = \int \left\{ \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \right\}^* \hat{V} \left\{ \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \right\} d\tau$$

Recordando que $\hat{V} = kx^2 / 2$

$$\langle E_p \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \hat{V} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} d\tau = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \int e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \left[\frac{kx^2}{2} \right] e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx$$

$$\langle E_p \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{k}{2} \int e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} [x^2] e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{k}{2} \int x^2 e^{-\alpha x^2 / 2} dx$$

Sabiendo que,

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = 2 \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

llegamos a:

$$\langle E_p \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{k}{2} \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Insertando la definición de alfa, $\alpha = 2\pi\nu m/\hbar$, se obtiene que,

$$\langle E_p \rangle = \frac{\hbar}{4} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Problema 11. Suponga que no conoce la forma exacta de la función de onda correspondiente al estado fundamental del átomo de hidrógeno, pero supuso que dicha función deber poseer simetría esférica y debe decaer exponencialmente con la distancia, i.e.,

$$\psi \propto e^{-\frac{r}{a}}$$

donde d es un parámetro. Demuestre que con estas consideraciones, es posible obtener la energía exacta del estado fundamental del átomo de hidrógeno.

Solución:

En primera instancia quitamos la regla de proporcionalidad introduciendo una constante A,

$$\psi = Ae^{-\frac{r}{d}}$$

Dicha constante puede obtenerse mediante normalización,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau = 1$$

Como hemos supuesto simetría esférica, integramos sobre todo el espacio en coordenadas polares,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau = A^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{d}} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = A^2 4\pi \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{d}} r^2 dr = 1$$

Como $\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi$ y $\int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = 2$

$$A^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{d}} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = A^2 4\pi \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{d}} r^2 dr = 1$$

La integral puede resolverse mediante la siguiente fórmula de integración,

$$\int x^n e^{-qr} dr = \frac{n!}{q^{n+1}}$$

obteniendo así,

$$\int e^{-\frac{2r}{d}} r^2 dr = \frac{2}{\left(\frac{2}{d}\right)^3} = \frac{d^3}{2^2}$$

Insertando el resultado en la integral de normalización se obtiene,

$$\int e^{-\frac{2r}{d}} r^2 dr = A^2 4\pi \frac{d^3}{2^2} = A^2 \pi d^3 = 1$$

Lo que proporciona la función de onda normalizada,

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi d^3}} \text{ y entonces, } \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi d^3}} e^{-r/d}.$$

Procedemos a calcular el valor esperado de la energía, para lo cual construimos el operador Hamiltoniano correspondiente

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

Para obtener dicho valor aplicamos la integral de valor esperado para cada contribución. Para el caso de la energía cinética tenemos,

$$\begin{aligned} \langle \psi | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi \rangle &= \frac{1}{\pi d^3} \frac{-\hbar^2}{2m} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty r^2 e^{-r/d} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) e^{-r/d} \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{\pi d^3} \frac{-\hbar^2}{2m} \int 4\pi r^2 dr e^{-r/d} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) e^{-r/d} \\ &= \frac{1}{\pi d^3} \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{-1}{d^2} \pi d^3 = \frac{\hbar^2}{2md^2} \end{aligned}$$

En donde se utilizó la fórmula de integración, $\int x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}}.$

Un procedimiento similar para el término de la energía potencial proporciona,

$$\langle \psi | -\frac{Ze^2}{r} | \psi \rangle = \frac{1}{\pi d^3} (-Ze^2) \int 4\pi r dr e^{-\frac{2r}{d}} = \frac{1}{\pi d^3} (-Ze^2) 4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 = -\frac{Ze^2}{d}$$

Obteniendo así una expresión de la energía en términos del parámetro

variacional d ,

$$E_{\text{var}} = \frac{\hbar^2}{2md^2} - \frac{Ze^2}{d}$$

El valor a seleccionar del parámetro variacional d debe de ser aquel que minimice la expresión de la energía, i.e.,

$$\frac{\partial E_{\text{var}}}{\partial d} = \frac{\partial}{\partial d} \left(\frac{\hbar^2}{2md^2} - \frac{Ze^2}{d} \right) = -2 \frac{\hbar^2}{2md^3} + \frac{Ze^2}{d^2} = 0$$

Despejando se obtiene el valor de d que minimiza E_{var} ; $d = \hbar^2 / (Zme^2)$. Insertando este valor de d en la energía variacional se obtiene,

$$E_{\text{var}} = \frac{\hbar^2}{2md^2} - \frac{Ze^2}{d} = \frac{\hbar^2 - 2Ze^2md}{2md^2} = \frac{\hbar^2 - 2Ze^2m \left[\hbar^2 / (Zme^2) \right]}{2m \left[\hbar^2 / (Zme^2) \right]^2} ..$$

$$E_{\text{var}} = \frac{\hbar^2 - 2Ze^2m \left[\hbar^2 / (Zme^2) \right]}{2m \left[\hbar^2 / (Zme^2) \right]^2} = \frac{\hbar^2 \{1-2\}}{2m \left[\hbar^4 / (Z^2 m^2 e^4) \right]} = -\frac{Z^2 me^4}{2\hbar^2}$$

$$E_{\text{var}} = -\frac{Z^2 me^4}{2\hbar^2}$$

$$E_{\text{var}} = -\frac{Z^2 me^4}{2\hbar^2} = -\frac{Z^2 me^4 (4\pi^2)}{2\hbar^2} = -\frac{Z^2 me^4 (16\pi^2)}{8\hbar^2} = -\frac{Z^2 me^4}{8\hbar^2 \epsilon_0^2}$$

$$E_{\text{var}} = -\frac{Z^2 me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2}$$

Problema 12. La radiación con frecuencia ν en la región de microondas induce una transición en la molécula de HI. ¿Qué frecuencia aproximada inducirá la misma transición en la molécula DI?

Solución:

H=1.008 uma

D=2.014 uma

I=126.9 uma

$$\mu = \frac{m_H m_I}{m_H + m_I}$$

$$\mu_{DI} \cong 2\mu_{HI}$$

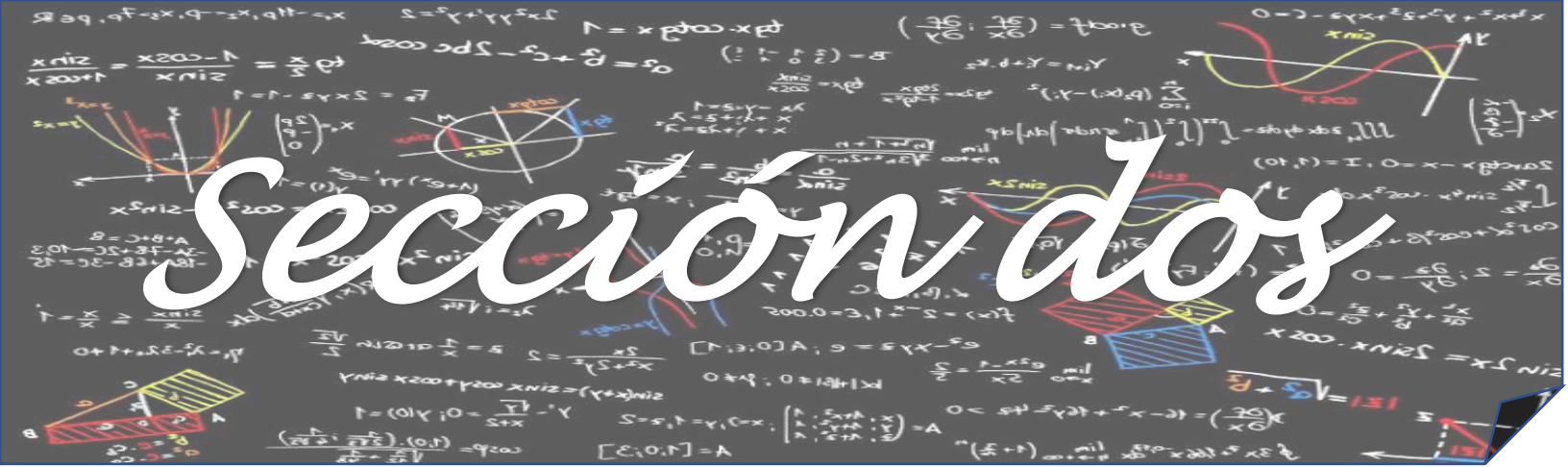
$$v_{HI} = \frac{[(J+1)(J+2) - J(J+1)]h}{8\pi^2\mu_{HI}d^2}$$

$$v_{DI} = \frac{[(J+1)(J+2) - J(J+1)]h}{8\pi^2\mu_{DI}d^2}$$

$$v_{DI} = \frac{[(J+1)(J+2) - J(J+1)]h}{8\pi^2 2\mu_{HI}d^2}$$

$$v_{DI} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{[(J+1)(J+2) - J(J+1)]h}{8\pi^2\mu_{HI}d^2}$$

$$v_{DI} = \frac{1}{2}v_{HI}$$



Sección dos

4. Métodos Aproximados
 - 4.1 Método variacional: teorema variacional
 - 4.2 Teoría de Perturbaciones
5. Dos electrones: Helio
 - 5.1 Teoría de perturbaciones a primer orden
 - 5.2 Método variacional
6. Sistema de muchos electrones
 - 6.1 Moléculas: Aproximación Born-Oppenheimer
 - 6.2 Método de Hartree: SCF

Problema 1. Una molécula de Nitrógeno está confinada a una caja cúbica con volumen de 1 m³. Suponiendo que la molécula tiene una energía $E = (3/2)k_B T$ a 300 K, siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura, determine:

¿Cuál es el valor de $n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$ para estudiar esta partícula?

¿Cuál es la longitud de onda de De Broglie?

Solución:

El volumen de la caja mide 1 m³ y es cuadrada, por tanto, cada lado vale 1m (L=1m)

La masa de la partícula puede determinarse mediante el peso molecular del N₂

$$m = (2) \left(14 \frac{g}{mol} \right) (1.6605 \times 10^{-27}) = 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

La energía se obtiene por sustitución directa

$$E = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \left(1.3 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \right) (300K) = 6.21 \times 10^{-21} J$$

Esta energía es equivalente a la que se obtiene de la ecuación de valores propios de la partícula en una caja.

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = (1.18 \times 10^{-42} J) (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Igualando ambas expresiones de energía,

$$n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} = \left(\frac{6.21 \times 10^{-21} J}{1.18 \times 10^{-42} J} \right)^{1/2} = 7.25 \times 10^{10}$$

Para obtener la longitud de onda de De Broglie utilizamos la fórmula,

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2(4.65 \times 10^{-26} \text{ kg})(6.21 \times 10^{-21} \text{ J})}} = 27.6 \text{ pm}$$

Problema 2. Obtenga los valores esperados de la energía cinética y de la energía potencial correspondientes a un oscilador armónico en su estado fundamental.

Solución:

La función de onda del estado fundamental del oscilador armónico está dada por,

$$\psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

Para conocer el valor esperado de la energía cinética aplicamos directamente la integral del valor esperado,

$$\langle E_c \rangle = \int \psi_0^* \hat{T} \psi_0 d\tau = \int \left\{ \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \right\}^* \hat{T} \left\{ \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \right\} d\tau$$

$$\langle E_c \rangle = \int \psi_0^* \hat{T} \psi_0 d\tau = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \hat{T} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} d\tau = -\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \int e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx$$

$$\langle E_c \rangle = \int \psi_0^* \hat{T} \psi_0 d\tau = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \hat{T} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} d\tau = -\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \int e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx$$

$$\begin{aligned} \langle E_c \rangle &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \int [\alpha - \alpha^2 x^2] e^{-\alpha x^2} dx \\ &= \alpha \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \int e^{-\alpha x^2} dx - \alpha^2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m} \int x^2 e^{-\alpha x^2} dx \end{aligned}$$

Resolviendo las integrales se obtiene,

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Problema 3. Conociendo que la distancia de enlace del $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ es de 1.18 \AA y considerándola como un rotor rígido ¿Cuál será la separación aproximada entre dos líneas consecutivas del espectro de rotación de esta molécula?

Solución

La distancia es $r_0 = 1.18 \times 10^{-10} \text{ m}$, mientras que la masa reducida es de,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{(14)(16)}{14 + 16} (1.6605 \times 10^{-27}) = 1.24 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

La diferencia entre dos niveles consecutivos es,

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{2I} (J+1)(J+2) - \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{I} (J+1)$$

Utilizando la ecuación de Planck $\Delta E = h\nu$,

$$h\nu = \frac{\hbar^2}{I} (J+1)$$

Y una línea está entonces dada por,

$$\nu = \frac{\hbar^2}{hI} (J+1) = \frac{h}{4\pi^2 \mu r_0^2} (J+1)$$

La separación entre líneas es entonces

$$\Delta \nu = \nu_f - \nu_i = \nu_{J+2} - \nu_{J+1} = \frac{h}{4\pi^2 \mu r_0^2} [(J+2) - (J+1)] = \frac{h}{4\pi^2 \mu r_0^2}$$

$$\Delta \nu = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{4\pi^2 (1.24 \times 10^{-26} \text{ kg})(1.18 \times 10^{-10} \text{ m})^2} = 9.72 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

Problema 4. La constante de fuerza para $^{70}\text{Br}^{70}\text{Br}$ es de 240 Nm^{-1} . Calcule la frecuencia vibracional fundamental y la energía de punto cero para $^{70}\text{Br}^{70}\text{Br}$.

Solución:

$$\tilde{\nu}_{obs} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

$$\tilde{\nu}_{obs} = \frac{1}{2\pi(2.998 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})} \left[\frac{240 \text{ N m}^{-1}}{\left[\frac{(78.92 \text{ uma})^2}{78.92 \text{ uma} + 78.92 \text{ uma}} \right] (1.66 \times 10^{-27} \text{ kg uma}^{-1})} \right]^{1/2}$$

$$\tilde{\nu}_{obs} = 321 \text{ cm}^{-1}$$

Para calcular la energía de punto cero, tenemos que:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu = \frac{1}{2} hc\tilde{\nu} = 3.19 \times 10^{-21} \text{ J}$$

Problema 5. Considera el Hamiltoniano electrónico del átomo de helio en unidades atómicas cuando se omite la repulsión electrónica,

$$\hat{H}^{\text{no } e-e} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_2} = \hat{H}_H(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_H(\mathbf{r}_2). \quad (5c)$$

Tal como lo expresa la ecuación (5c), dicho Hamiltoniano es separable en dos Hamiltonianos hidrogenoides $\hat{H}_H(\mathbf{r}_1)$ y $\hat{H}_H(\mathbf{r}_2)$. Esta separación sugiere utilizar como función de prueba normalizada

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(\mathbf{r}_1) 1s(\mathbf{r}_2) (\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)), \quad (5d)$$

para el estado basal del átomo de helio. El valor esperado de la función de onda (5d) para el Hamiltoniano (5c) es

$$(\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \hat{H}^{\text{no } e-e} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)) = -4.0000 \text{ Ha} < -2.9033 \text{ Ha} \quad (5e)$$

donde -2.9033 Ha es el valor experimental de la energía electrónica del átomo de helio ¿Constituye este resultado una violación al teorema variacional mediante el cual se estipulan cotas superiores a la energía del sistema basal? Justifica tu respuesta.

Solución:

No. El teorema variacional aplicado al átomo de He, establece que

$$\frac{(\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \hat{H}^{\text{He}} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2))}{(\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2))} \geq E_0(\text{He})$$

donde $E_0(\text{He})$ es la energía del estado basal del átomo de helio y \hat{H}^{He} es el Hamiltoniano electrónico exacto del átomo de helio:

$$\hat{H}^{\text{He}} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

El teorema variacional no considera Hamiltonianos aproximados, por ello la expresión (7), debido a su uso de $\hat{H}^{\text{no } e-e}$ y no de \hat{H}^{He} , no constituyen una violación al teorema variacional.

Problema 6. Determina si la función de onda de un sistema de dos electrones

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \alpha(\omega_1) & \beta(\omega_1) \\ \alpha(\omega_2) & \beta(\omega_2) \end{vmatrix} \quad (6b)$$

satisface el principio de antisimetría de Pauli. El vector \mathbf{x} denota conjuntamente a las coordenadas de posición y de espín respectivamente, es decir, $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$.

Solución:

Para verificar si la función de onda (7) satisface el principio de antisimetría de Pauli, es necesario constatar que la función es antisimétrica ante el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de los electrones 1 y 2,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1).$$

Luego

$$\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \\ \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \alpha(\omega_2) & \beta(\omega_2) \\ \alpha(\omega_1) & \beta(\omega_1) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\alpha(\omega_1) & \beta(\omega_1) \\ \alpha(\omega_2) & \beta(\omega_2) \end{pmatrix} = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2),$$

donde se utilizó la propiedad que un determinante cambia de signo ante el intercambio de dos renglones cualesquiera. Como $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$ se concluye que la función de onda (6b) no satisface el principio de antisimetría de Pauli y no es adecuada para representar un sistema electrónico.

Problema 7. Determina la energía de correlación para la aplicación de la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset a segundo orden de capa cerrada a la molécula de hidrógeno con base mínima.

Solución: La energía de correlación en la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset a segundo orden equivale a la corrección a la energía a segundo orden, $E^{(2)}$. Dicha cantidad está dada para un sistema de capa cerrada por la expresión

$$E^{(2)} = \sum_{iajb} \frac{2g_{iajb} - g_{ibja}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} g_{aibj},$$

donde las letras i, j, \mathbf{K} representan orbitales espaciales ocupados y las letras a, b, \mathbf{K} denotan orbitales espaciales virtuales. El número ϵ_p representa la energía orbital espacial de Hartree-Fock. La cantidad g_{pqrs} denota integrales de repulsión bielectrónicas

$$g_{pqrs} = \iint \frac{\phi_p^*(\mathbf{r}_1)\phi_q(\mathbf{r}_1)\phi_r^*(\mathbf{r}_2)\phi_s(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (7a)$$

La definición de g_{pqrs} en la ecuación (7a) implica que

$$g_{pqrs} = g_{rspq} = g_{qpsr}^* = g_{srqp}^*$$

Por otro lado, un cálculo Hartree-Fock de capa cerrada con base mínima para la molécula de H₂ arroja un orbital ocupado ($1\sigma_g$) y otro virtual ($1\sigma_u$). Luego, la ecuación (7a) se reduce a

$$E^{(2)} = \frac{2g_{1\sigma_g 1\sigma_u 1\sigma_g 1\sigma_u} - g_{1\sigma_g 1\sigma_u 1\sigma_g 1\sigma_u}}{\epsilon_{1\sigma_g} + \epsilon_{1\sigma_g} - \epsilon_{1\sigma_u} - \epsilon_{1\sigma_u}} g_{1\sigma_u 1\sigma_g 1\sigma_u 1\sigma_g} = \frac{|g_{1\sigma_g 1\sigma_u 1\sigma_g 1\sigma_u}|^2}{2(\epsilon_{1\sigma_g} - \epsilon_{1\sigma_u})} \quad (7b)$$

donde se utilizó el hecho que $g_{1\sigma_g 1\sigma_u 1\sigma_g 1\sigma_u}^{\hat{a}} = g_{1\sigma_u 1\sigma_g 1\sigma_u 1\sigma_g}$. La expresión (7b) representa la energía de correlación dada por la teoría de Møller-Plesset de capa cerrada para la molécula de hidrógeno con base mínima.

Problema 8. Considere la función de prueba variacional (no normalizada) $\Phi = e^{(-\alpha r^2)}$ para el estado basal del átomo de hidrógeno. El valor de α para el cual se minimiza la energía es de 0.2829. si el factor de normalización es de $N = (2\alpha/\pi)^{3/4}$, calcular el valor más probable de r para esta función de prueba.

Solución:

$$\phi = e^{-\alpha r^2} \quad N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} = 0.2764$$

$$\phi = 0.2764e^{-0.2829 r^2}$$

$$\phi^2 = 0.07639e^{-0.5658 r^2} \quad \text{Densidad de Probabilidad}$$

$$4\pi r^2 \phi^2 = 0.9599 r^2 e^{-0.5658 r^2} \quad \text{Función de distribución radial}$$

$$\frac{d(4\pi r^2 \phi^2)}{dr} = 0.9599(r^2 2r(-0.56589)e^{-0.5658 r^2} + e^{-0.5658 r^2} 2r) = 0$$

$$-0.5668 r^2 + 1 = 0$$

$$r = \left(\frac{1}{0.5658}\right)^{1/2} = 1.329 \text{ u. a}$$

Problema 9. a) Verifique que si la función de prueba normalizada $f(x) = (3/L^3)^{1/2} x$ en $0 < x < L$ es aplicada al problema de una partícula en una caja de potencial de dimensión L , la energía variacional del estado fundamental resulta ser cero.

b) Muestre que el valor de la energía hallado es inferior a la energía exacta del estado fundamental.

c) ¿Por qué está mal este resultado? ¿Qué puede concluir?

d) Considere ahora la función variacional $g(x) = C_x(L - x)$. ¿Por qué es esta una mejor función de prueba?

e) Obtenga la constante de normalización C .

f) Calcule la energía variacional para esta función de prueba

g) Compare la energía obtenida con la energía exacta del estado fundamental. Indique si se cumple o no el teorema variacional.

Solución:

$$f(x) = (3/L^3)^{1/2}x = C_x$$

El valor esperado de la energía para la función de prueba variacional con \hat{H} representando el operador

a) de energía total (cinética) de la partícula:

$$\begin{aligned} E_v &= \langle f | \hat{H} | f \rangle = -C^2 \frac{\hbar^2}{2m} \langle f | \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) f \rangle \\ &= -C^2 \frac{\hbar^2}{2m} \langle f | 0 \rangle = 0 \end{aligned}$$

b) $E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL}$

Para $n=1$ tenemos $E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL}$

Y entonces: $E_1 > E_v$

c) El comportamiento de la función $f(x)$ en $x = L$ no es consistente con las condiciones a la frontera del problema de una partícula en una caja de

potencial. Por consiguiente $f(x)$ no es una función de prueba aceptable, y el teorema variacional ($E_v > E_1$) no se aplica para $f(x)$

d) Esta función si cumple con las condiciones a la frontera del problema

$$e) \langle g | g \rangle \geq C^2 \langle x(l-x) | x(L-x) \rangle \geq L^5 C^2 / 30 = 1$$

$$\text{De donde } C = \left(\frac{30}{L^5}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$f) E_v = \langle g | \hat{H} | g \rangle \geq -C^2 \frac{\hbar^2}{2m} \langle x(L-x) | (-2) \rangle = \frac{5\hbar^2}{mL^2}$$

$$g) E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL}$$

$$E_v - E_1 = \left(\frac{5}{4\pi^2} - \frac{1}{8}\right) \frac{\hbar^2}{mL^2} = (0.126650 - 0.125000) \frac{\hbar^2}{mL^2} > 0$$

Se satisface el teorema variacional

Problema 10. El orbital híbrido sp se obtiene como la combinación:

$$\Psi_{sp} = N(-\Psi_{2s} + \Psi_{2p_z})$$

Calcule el valor de la constante de normalización N (considere que las funciones hidrogenoides están normalizadas y son ortogonales).

Solución:

$$\Psi_{sp} = N(-\Psi_{2s} - \Psi_{2p_z})$$

$$N^2 \int (-\psi_{2s} - \psi_{2p_z})^2 dV = 1$$

$$N^2 \int (\psi_{2s}^2 - 2\psi_{2s}\psi_{2p_z} + \psi_{2p_z}^2) dV = 1$$

$$N^2(1 + 1) = 1$$

$$N^2 = \frac{1}{2}$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Problema 11. Escriba el hamiltoniano del sistema de dos partículas. Demuestre que el problema es separable y que la función de onda de dos partículas es el producto de dos funciones de onda de UNA partícula y que la energía total del sistema es la suma de las energías de una partícula.

Solución:

Si consideramos dos partículas no interactuantes en la misma caja, tenemos que:

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$$

La energía es simplemente la suma de las energías individuales:

$$E_T = E_{n_1} + E_{n_2} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_1^2 + n_2^2)$$

La función de onda de dos partículas es entonces el simple producto:

$$\Psi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \Psi_{n_1}(x_1)\Psi_{n_2}(x_2)$$



Sección tres

7. Hartree-Fock
 - 7.1 Función de onda polielectrónica: determinantes de Slater
 - 7.2 Presentación del método
8. Más allá de HF: la correlación electrónica
 - 8.1 Energía de correlación
 - 8.2 Métodos aproximados para la función de onda
 - 8.2.1 a) métodos variacionales: CI y derivados, CC
 - 8.2.2 b) métodos perturbativos: MPn
9. Teoría de Funcionales de la densidad
 - 9.1 Principios básicos: Thomas Fermi-Dirac
 - 9.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn
 - 9.3 Método de Kohn-Sham
 - 9.4 El problema del funcional de intercambio y correlación
10. Espectroscopia molecular

Problema 1. Utilice la relación de Euler para construir el armónico esférico real proveniente de los armónicos esféricos complejos:

$$\Psi_{2p-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a} [\text{sen}\theta] e^{-i\phi} \quad \text{y} \quad \Psi_{2p1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a} [\text{sen}\theta] e^{i\phi}$$

Solución:

La relación de Euler es,

$$e^{-i\phi} = \cos\phi - i\text{sen}\phi \quad e^{i\phi} = \cos\phi + i\text{sen}\phi$$

Aplicando la relación de Euler a cada armónico complejo obtenemos que,

$$\Psi_{2p-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a} [\text{sen}\theta] e^{-i\phi} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a} [\text{sen}\theta] \{\cos\phi - i\text{sen}\phi\}$$

$$\Psi_{2p1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a} [\text{sen}\theta] e^{i\phi} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a} [\text{sen}\theta] \{\cos\phi + i\text{sen}\phi\}$$

Sumando ambas funciones se tiene que

$$\Psi_{2p-1} + \Psi_{2p1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a} [\text{sen}\theta] \{\cos\phi + i\text{sen}\phi + \cos\phi - i\text{sen}\phi\}$$

$$\Psi_{2p-1} + \Psi_{2p1} = \frac{2}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a} \text{sen}\theta \cos\phi$$

$$\Psi_{2p-1} + \Psi_{2p1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a} \text{sen}\theta \cos\phi$$

Problema 2. Suponga que no conoce la forma exacta de la función de onda correspondiente al estado fundamental del átomo de hidrógeno, pero supuso que dicha función deber poseer simetría esférica y debe decaer exponencialmente con la distancia, i.e.,

$$\psi \propto e^{-\frac{r}{a}}$$

donde d es un parámetro. Demuestre que con estas consideraciones, es posible obtener la energía exacta del estado fundamental del átomo de hidrógeno.

Solución.

En primera instancia quitamos la regla de proporcionalidad introduciendo una constante A ,

$$\psi = Ae^{-\frac{r}{d}}$$

Dicha constante puede obtenerse mediante normalización,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau = 1$$

Como hemos supuesto simetría esférica, integramos sobre todo el espacio en coordenadas polares,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau = A^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{d}} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = A^2 4\pi \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{d}} r^2 dr = 1$$

Como $\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi$ y $\int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = 2 \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = 2$

$$A^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{d}} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = A^2 4\pi \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{d}} r^2 dr = 1$$

La integral puede resolverse mediante la siguiente fórmula de integración,

$$\int x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}}$$

obteniendo así,

$$\int e^{-\frac{2r}{d}} r^2 dr = \frac{2}{\left(\frac{2}{d}\right)^3} = \frac{d^3}{2^2}$$

Insertando el resultado en la integral de normalización se obtiene,

$$\int e^{-2r/d} r^2 dr = A^2 4\pi \frac{d^3}{2^2} = A^2 \pi d^3 = 1$$

Lo que proporciona la función de onda normalizada,

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi d^3}} \text{ y entonces, } \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi d^3}} e^{-r/d}.$$

Procedemos a calcular el valor esperado de la energía, para lo cual construimos el operador Hamiltoniano correspondiente

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

Para obtener dicho valor aplicamos la integral de valor esperado para cada contribución. Para el caso de la energía cinética tenemos,

$$\begin{aligned} \langle \psi | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi \rangle &= \frac{1}{\pi d^3} \frac{-\hbar^2}{2m} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty r^2 e^{-r/d} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) e^{-r/d} \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{\pi d^3} \frac{-\hbar^2}{2m} \int 4\pi r^2 dr e^{-r/d} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) e^{-r/d} \\ &= \frac{1}{\pi d^3} \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{-1}{d^2} \pi d^3 = \frac{\hbar^2}{2md^2} \end{aligned}$$

En donde se utilizó la fórmula de integración,

$$\int x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}}.$$

Un procedimiento similar para el término de la energía potencial proporciona,

$$\langle \psi | -\frac{Ze^2}{r} | \psi \rangle = \frac{1}{\pi d^3} (-Ze^2) \int 4\pi r dr e^{-2r/d} = \frac{1}{\pi d^3} (-Ze^2) 4\pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 = -\frac{Ze^2}{d}$$

Obteniendo así una expresión de la energía en términos del parámetro variacional d ,

$$E_{\text{var}} = \frac{\hbar^2}{2md^2} - \frac{Ze^2}{d}$$

El valor a seleccionar del parámetro variacional d debe de ser aquel que minimice la expresión de la energía, i.e.,

$$\frac{\partial E_{\text{var}}}{\partial d} = \frac{\partial}{\partial d} \left(\frac{\hbar^2}{2md^2} - \frac{Ze^2}{d} \right) = -2 \frac{\hbar^2}{2md^3} + \frac{Ze^2}{d^2} = 0$$

Despejando se obtiene el valor de d que minimiza E_{var} ; $d = \hbar^2 / (Zme^2)$. Insertando este valor de d en la energía variacional se obtiene,

$$E_{\text{var}} = \frac{\hbar^2}{2md^2} - \frac{Ze^2}{d} = \frac{\hbar^2 - 2Ze^2md}{2md^2} = \frac{\hbar^2 - 2Ze^2m \left[\hbar^2 / (Zme^2) \right]}{2m \left[\hbar^2 / (Zme^2) \right]^2} ..$$

$$E_{\text{var}} = \frac{\hbar^2 - 2Ze^2m \left[\hbar^2 / (Zme^2) \right]}{2m \left[\hbar^2 / (Zme^2) \right]^2} = \frac{\hbar^2 \{1 - 2\}}{2m \left[\hbar^4 / (Z^2m^2e^4) \right]} = - \frac{Z^2me^4}{2\hbar^2}$$

$$E_{\text{var}} = - \frac{Z^2me^4}{2\hbar^2}$$

$$E_{\text{var}} = - \frac{Z^2me^4}{2\hbar^2} = - \frac{Z^2me^4 (4\pi^2)}{2\hbar^2} = - \frac{Z^2me^4 (16\pi^2)}{8\hbar^2} = - \frac{Z^2me^4}{8\hbar^2 \epsilon_0^2}$$

$$E_{\text{var}} = - \frac{Z^2me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2}$$

Problema 3. La función de onda de Hartree-Fock para un sistema de dos electrones es

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (3a)$$

donde el vector \mathbf{x} denota conjuntamente a las coordenadas espaciales y de espín, $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$ y los espín orbitales χ_1 y χ_2 son ortonormales, es decir, $(\chi_i, \chi_j) = \delta_{ij}$. Determina la constante de normalización de la función de onda (3a).

Solución:

La constante de normalización, C , de cualquier función de onda de dos electrones, $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ está dada por

$$C = \left(\iint |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right)^{-1/2}.$$

Luego, para el problema en cuestión,

$$\begin{aligned} C &= \left(\iint \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right)^{-1/2} = \left(\iint |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right)^{-1/2} \\ &= \left(\iint \chi_1^{\hat{a}}(\mathbf{x}_1)\chi_2^{\hat{a}}(\mathbf{x}_2)\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \iint \chi_1^{\hat{a}}(\mathbf{x}_1)\chi_2^{\hat{a}}(\mathbf{x}_2)\chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right. \\ &\quad \left. - \iint \chi_1^{\hat{a}}(\mathbf{x}_2)\chi_2^{\hat{a}}(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \iint \chi_1^{\hat{a}}(\mathbf{x}_2)\chi_2^{\hat{a}}(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right)^{-1/2} \\ &= \left(\left(\int |\chi_1(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 \right) \left(\int |\chi_2(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \right) - \left(\int \chi_1^{\hat{a}}(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \right) \left(\int \chi_2^{\hat{a}}(\mathbf{x}_2)\chi_1(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\int \chi_2^{\hat{a}}(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \right) \left(\int \chi_1^{\hat{a}}(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right) + \left(\int |\chi_2(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 \right) \left(\int |\chi_1(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \right) \right)^{-1/2} \\ &= \left((1)(1) - (0)(0) - (0)(0) + (1)(1) \right)^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned}$$

Problema 4. Muestra que los operadores \hat{J} y \hat{K} se cancelan en el operador de Hartree-Fock cuando éste actúa sobre el espín orbital ocupado de un sistema monoeléctrico. En otras palabras, muestra que la aproximación de Hartree-Fock no tiene el problema de auto-interacción electrónica.

Solución: La acción del Hamiltoniano monoeléctrico de Hartree-Fock sobre un espín orbital $\varphi(\mathbf{x})$ es

$$\hat{F}\varphi(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2\varphi(\mathbf{x}_1) - \sum_M \frac{Z_M}{r_{M1}}\varphi(\mathbf{x}_1) + \hat{J}\varphi(\mathbf{x}_1) - \hat{K}\varphi(\mathbf{x}_1), \quad (4a)$$

donde los operadores \hat{J} y \hat{K} se definen como

$$\hat{J}\varphi(\mathbf{x}_1) = \sum_a \left(\int \frac{|\chi_a(\mathbf{x}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right) \varphi(\mathbf{x}_1) \quad y \quad \hat{K}\varphi(\mathbf{x}_1) = \sum_a \left(\int \frac{\chi_a^*(\mathbf{x}_2)\varphi(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right) \chi_a(\mathbf{x}_1). \quad (4b)$$

Las sumas en la ecuación (4b) van sobre los espín orbitales ocupados en el estado de Hartree-Fock, los cuales se denotan como $\{\chi_a\}$ en dicha expresión. Luego, la acción del operador $\hat{J} - \hat{K}$ sobre el espín orbital ocupado χ_1 de un sistema monoeléctrico es:

$$\hat{J}\chi_1(\mathbf{x}_1) - \hat{K}\chi_1(\mathbf{x}_1) = \left(\int \frac{|\chi_1(\mathbf{x}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right) \chi_1(\mathbf{x}_1) - \left(\int \frac{\chi_1^*(\mathbf{x}_2)\chi_1(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right) \chi_1(\mathbf{x}_1) = 0, \quad (4c)$$

con lo que se muestra lo que se pide. La substitución de la ecuación (4c) en la ecuación (4a) da lugar a,

$$\hat{F}\chi_1(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2\chi_1(\mathbf{x}_1) - \sum_M \frac{Z_M}{r_{M1}}\chi_1(\mathbf{x}_1),$$

esto es, que el método de Hartree-Fock no presenta el problema de auto-interacción electrónica.

Problema 5. El método de Kohn-Sham (KS) es variacional, es decir, se basa en la minimización de la energía electrónica con respecto a los orbitales que forman el determinante del sistema de electrones no interactuantes de KS. La aplicación de este método al átomo de helio con un funcional aproximado que se conoce como

B3LYP y una base orbital de 80 funciones base arroja una energía electrónica para este sistema igual a -2.9152 Ha mientras que la energía experimental es -2.9033 Ha ¿es este resultado una violación al teorema variacional de Hohenberg y Kohn? Justifica tu respuesta.

Solución:

No. Debido a que el uso del método de Kohn-Sham se basa en funcionales de la densidad aproximados, no hay una garantía que la energía obtenida sea una cota superior a la energía del estado basal del sistema de interés. Si se conociera el funcional de intercambio y correlación exacto, lo cual es equivalente a tener el conocimiento del funcional de Hohenberg y Kohn, las energías obtenidas con el método de Kohn-Sham serían cotas superiores a la energía exacta del sistema, la cual se obtendría en el límite de una base orbital completa.

Problema 6. Utilizando la aproximación orbital, escriba funciones de onda antisimétricas para los estados basales del átomo de helio y de la molécula de hidrógeno.

Solución:

Configuración electrónica

Átomo de He $1s \rightarrow 1s(1) \alpha(1) 1s(2) \beta(2)$

Molécula H_2 $1\sigma^2 \rightarrow 1\sigma(1) \alpha(1) 1\sigma(2) \beta(2)$

Función antisimétrica (Principio de exclusión de Pauli) \rightarrow Determinante de Slater

He

$$\Psi_{anti} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_{anti} = \frac{1}{\sqrt{2!}} [1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)]$$

H₂

$$\Psi_{anti} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1\sigma(1)\alpha(1) & 1\sigma(2)\alpha(2) \\ 1\sigma(1)\beta(1) & 1\sigma(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_{anti} = \frac{1}{\sqrt{2!}} [1\sigma(1)\alpha(1)1\sigma(2)\beta(2) - 1\sigma(1)\beta(1)1\sigma(2)\alpha(2)]$$

Problema 7. Para los OM del H₂O, calcular las contribuciones a la población neta y de solapamiento del OM 2a₁ y obtener n_r para cada función de base. Usar H₁1s y H₂1s como funciones de base, en lugar de las funciones de base adaptadas a la simetría.

Solución:

Para obtener las poblaciones de solapamiento, necesitamos las integrales de solapamiento. Ya que se usa un OA ortogonalizado 2s, todas las funciones de base centradas sobre el oxígeno son mutuamente ortogonales, y las poblaciones de solapamiento son cero para todos los pares de funciones centradas en el oxígeno. Las integrales de solapamiento entre bases de STO centradas en diferentes átomos se pueden obtener por interpolación en las tablas de R.S. Mulliken et al., J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949). Se obtiene

$$\langle H_1 1s | O 1s \rangle = \langle H_2 1s | O 1s \rangle = 0.054, \quad \langle H_1 1s | O 2s_{\perp} \rangle = \langle H_2 1s | O 2s_{\perp} \rangle = 0.471$$

$$\langle H_1 1s | O 2p_y \rangle = -\langle H_2 1s | O 2p_y \rangle = 0.319, \quad \langle H_1 1s | O 2p_z \rangle = \langle H_2 1s | O 2p_z \rangle = 0.247$$

$$\langle H_1 1s | H_2 1s \rangle = 0.238$$

Las contribuciones a las poblaciones netas en las funciones de base de dos electrones del OM 2a₁ vienen dadas como $n_{O 1s, 2a_1} = 2(-0.027)^2 = 0.0015$, $n_{O 2s_{\perp}, 2a_1} = 2(0.820)^2 = 1.345$, $n_{O 2p_z, 2a_1} = 0.035$, $n_{H_1 1s, 2a_1} = 2(0.152)^2 = 0.046$, $n_{H_2 1s, 2a_1} = 0.046$. Las contribuciones 2a₁ a las poblaciones de solapamiento no nulas vienen dadas como

$$n_{O 1s - H_1 1s, 2a_1} = 2(2)(-0.027)(0.152)(0.054) = -0.0009 = n_{O 1s - H_2 1s, 2a_1}$$

$$n_{O2s_1 - H_1 1s, 2a_1} = 0.235 = n_{O2s_1 - H_2 1s, 2a_1}$$

$$n_{O2p_z - H_1 1s, 2a_1} = 0.020 = n_{O2p_z - H_2 1s, 2a_1}, n_{H_1 1s, 2a_1 - H_2 1s, 2a_1} = 0.022$$

La población neta del O1s se obtiene como la suma de contribuciones de cada OM ocupado:

$$n_{O1s} = 2(1.000)^2 + 2(-0.027)^2 + 2(-0.026)^2 = 2.00$$

Las poblaciones netas para las otras funciones de base son $n_{O1s} = 1.85$, $n_{O2p_z} = 2.00$, $n_{O2p_y} = 0.78$, $n_{O2p_x} = 1.27$, $n_{H_1, 1s} = 0.545$, $n_{H_2, 1s} = 0.545$.