Estructura de la Materia 3

Serie 2: Funciones de Estado de Muchos Electrones, Operadores y Elementos de Matriz

1. Dado un conjunto de K funciones espaciales ortonormales $\{\chi_i^\alpha;\ i = 1, \ldots, K\}$ y otro conjunto también de K funciones espaciales ortonormales $\{\chi_k^\beta;\ k = 1, \ldots, K\}$, tales que el primer conjunto no es ortogonal al segundo, según:

$$\int d\vec{r}\ \chi_i^\alpha(\vec{r})^*\ \chi_k^\beta(\vec{r}) = \mathbf{S}_{ik}$$

donde $\mathbf{S}$ es la matriz de .ºverlap". Mostrar que el conjunto $\{\chi_i$ de los $2K$ spin-orbitales construidos por multiplicación de los χ_i^α por la función de spin α y los χ_j^β por ls función de spin β de la forma

$$\chi_{2i-1}(\vec{x}) = \chi_i^\alpha(\vec{r})\alpha(\omega); \qquad \chi_{2i}(\vec{x}) = \chi_i^\beta(\vec{r})\beta(\omega) \qquad i = 1, \ldots, K$$

es un conjunto ortonormal.

2. Mostrar que $\Psi^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 2^{-1/2}[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)]$ está normalizada.

3. Suponiendo que los spin-orbitales χ_i y χ_j son autofunciones del operador monoelectrónico $\mathbf{h}$ con autovalores ϵ_i y ϵ_j de la siguiente manera: $\mathbf{h}_i\chi_j(i) = \epsilon_j\chi_j(i)$, mostrar que los productos de Hartree $\Psi_{12}^{HP}(1,2) = \chi_i(1)\chi_j(2)$ y $\Psi_{21}^{HP}(1,2) = \chi_j(1)\chi_i(2)$ y la función de estado $\Psi^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 2^{-1/2}[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)]$ son autofunciones del Hamiltoniano de partícula independiente $\mathbf{H} = \mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2$ y tienen el mismo autovalor $\epsilon_i + \epsilon_j$.

4. Mostrar que el producto de Hartree $\Psi^{HP}(\vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_N) = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2)\ldots\chi_k(\vec{x}_N)$ es autofunción del Hamiltoniano $\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i$ con autovalor dado por $E = \epsilon_i + \epsilon_j + \cdots + \epsilon_k$. Donde $\mathbf{h}_i\chi_i(\vec{x}_i) = \epsilon_i\chi_i(\vec{x}_i)$.

5. Generalizar el resultado de Problema 3 para un determinante de Slater $|\chi_i\chi_j \ldots \chi_k>$ formado por spin-orbitales los cuales son autofunciones de un operador mono-electrónico $\mathbf{h}$ como se utilizó en el citado ejercicio, es decir que este es una autofunción del Hamiltoniano de partícula independiente con autovalor $\epsilon_i + \epsilon_j + \cdots + \epsilon_k$.

6. Considerar los determinantes de Slater (notación de Dirac)

$$|K>= \ |\chi_i\chi_j> \quad\quad y \quad\quad |L>= \ |\chi_k\chi_l>$$

y demostrar que $<K|L>= \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}$. Decir en que casos el .ºverlap"no será nulo y cual es el significado de este resultado.

7. Dados los orbitales moleculares para la molécula de H_2 por:

$$\chi_1 = \ [2(1+\mathbf{S}_{12})]^{-1/2} \ (\phi_1 + \phi_2)$$

$$\chi_2 = \ [2(1-\mathbf{S}_{12})]^{-1/2} \ (\phi_1 - \phi_2)$$

Mostrar que forman un conjunto ortonormal.

8. Mostrar que $<\Psi_a^r|\mathbf{O}_1|\Psi_b^s>$ vale:

$$\begin{array}{ll}
= \ 0 & si \ \ a \neq b, \ r \neq s \\
= <r|\mathbf{h}|s> & si \ \ a = b, \ r \neq s \\
= \ -<b|\mathbf{h}|a> & si \ \ a \neq b, \ r = s \\
= \ \sum_c^N <c|\mathbf{h}|c> \ - <a|\mathbf{h}|a> \ + <r|\mathbf{h}|r> & si \ \ a = b, \ r = s
\end{array}$$

9. Si $|K>= \ |\chi_1\chi_2\chi_3>$ es un determinante de Slater, mostrar que $<K|\mathbf{H}|K>=$ $<1|\mathbf{h}|1>+ \ <2|\mathbf{h}|2>+ \ <3|\mathbf{h}|3>+ \ <12||12>+ \ <13||13>+ \ <23||23>$.

10. a) Probar las siguientes propiedades de las integrales coulombianas y de intercambio

i. $J_{ii} = K_{ii}$ ii. $J_{ij}^* = J_{ij}$ iii. $J_{ij} = J_{ji}$

iv. $K_{ij}^* = K_{ij}$ v. $K_{ij} = K_{ji}$

b) Mostrar que para orbitales espaciales reales

$K_{ij} = (ij|ij) = (ji|ji) =< ii|jj >=< jj|ii >$

11. Calcular por simple inspección la energía de los estados cuya función de estado unideterminantal se muestra simbolicamente en la figura.

12. Mostrar que:

$$<^1 \Psi_1^2|\mathbf{H}|^1\Psi_1^2 >= \ h_{11} + \ h_{22} + \ J_{12} \ + \ K_{12}$$

$$<^3 \Psi_1^2|\mathbf{H}|^3\Psi_1^2 >= \ h_{11} + \ h_{22} + \ J_{12} \ - \ K_{12}$$

Notar que la energía del triplete es más baja que la del singlete.

13. Calcule la energía del siguiente estado bideterminantal

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{|13\bar{3} > \ + |1\bar{2}3 >\}$$

Es este un estado puro? Porqué?

14. Dados los términos espectrales del Nitrógeno (np^3) obtenidos en el problema 6 de la serie 1:

a) Halle el estado monodeterminantal de máxima proyección en $\hat{S}_z$ y $\hat{L}_z$ correspondiente al subespacio al que pertenece el estado fundamental.

b) Halle el estado monodeterminantal de máxima proyección en $\hat{S}_z$ y $\hat{L}_z$ correspondiente al subespacio con término espectral ${}^2D$.

c) Verifique explícitamente que dichos estados son efectivamente autoestados simultáneos de los operadores $\hat{S}^2$ y $\hat{L}^2$.

d) Calcule la energía de ambos estados y verifique que se cumple la regla de Hund. (Ayudas:

- Considere solamente los electrones de la subcapa incompleta.

- $h_{11} = h_{00} = h_{-1,-1}$, $J_{11} = J_{1,-1} = J_{-1,-1}$, $K_{11} = K_{1,-1} = K_{-1,-1}$, $J_{10} = J_{-10}$, $K_{10} = K_{-10}$

  donde: $|1\rangle = |R_{21}(r)\cdot Y_{1,1}(\theta,\varphi)\rangle$, $|0\rangle = |R_{21}(r)\cdot Y_{1,0}(\theta,\varphi)\rangle$, $|-1\rangle = |R_{21}(r)\cdot Y_{1,-1}(\theta,\varphi)\rangle$)

Gráficos del problema 11:

(a) (b) (c) (d) (e) (f)