

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 $\{\chi_i^\alpha; i = 1, \dots, K\}$ y otro conjunto también de K funciones espaciales ortonormales $\{\chi_k^\beta; k = 1, \dots, K\}$, 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 la función de spin β de la forma

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

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 monoeléctrico \mathbf{h} con autovalores ϵ_i y ϵ_j de la siguiente manera: $\mathbf{h}\chi_j(i) = \epsilon_j\chi_j(i)$, 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 $\Psi^{HP}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2) \dots \chi_k(\vec{x}_N)$ es autofunción del Hamiltoniano $\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i$ con autovalor dado por $E = \epsilon_i + \epsilon_j + \dots + \epsilon_k$. 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 $|\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle$ 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 $\epsilon_i + \epsilon_j + \dots + \epsilon_k$.

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

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

y demostrar que $\langle K|L\rangle = \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}$. 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 $\langle \Psi_a^r | \mathbf{O}_1 | \Psi_b^s \rangle$ vale:

$$\begin{aligned} &= 0 && \text{si } a \neq b, r \neq s \\ &= \langle r | \mathbf{h} | s \rangle && \text{si } a = b, r \neq s \\ &= - \langle b | \mathbf{h} | a \rangle && \text{si } a \neq b, r = s \\ &= \sum_c^N \langle c | \mathbf{h} | c \rangle - \langle a | \mathbf{h} | a \rangle + \langle r | \mathbf{h} | r \rangle && \text{si } a = b, r = s \end{aligned}$$

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

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

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

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

b) Mostrar que para orbitales espaciales reales

$$K_{ij} = (ij|ij) = (ji|ji) = \langle ii|jj \rangle = \langle jj|ii \rangle$$

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

12. Mostrar que:

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

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

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

13. Calcule la energía del siguiente estado bideterminantal

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

Es este un estado puro? Porqué?

