Estructura de la Materia 3

Serie 3: Operadores de Spin - Adaptación de Spin - Configuraciones Spin adaptadas - Multipletes

1. a) Encontrar las representaciones matriciales de los operadores de spin: $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{S}_z$, $\mathbf{S}_+$ y $\mathbf{S}_-$ en la base $\{|\alpha>, |\beta>\}$.
b) Mostrar la validez de las igualdades:

i. $\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_+\mathbf{S}_- - \mathbf{S}_z + \mathbf{S}_z^2$ ii. $\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_-\mathbf{S}_+ + \mathbf{S}_z + \mathbf{S}_z^2$

en esas representaciones.

2. Probar que:

$$\mathbf{S}_z \, |\chi_i\chi_j \dots \chi_k >= \frac{1}{2} \left(N^\alpha - N^\beta\right) |\chi_i\chi_j \dots \chi_k >$$

Hint: usar la expansión del determinante de Slater y notar que $\mathbf{S}_z$ es invariante ante cualquier permutación de los nombres de los electrones, es decir conmutan con el operador de permutación $\mathbf{P}_n$.

3. Probar que:

$$\mathbf{S}^2 \, |\chi_i\overline{\chi}_i\chi_j\overline{\chi}_j \dots \chi_k\overline{\chi}_k >= 0$$

4. Dadas dos funciones de estado espaciales de una partícula $\phi_1(\vec{r})$ y $\phi_2(\vec{r})$ pueden construirse funciones antisimétricas de dos partículas teniendo en cuenta las funciones de spin α y β y que cada función total está factorizada en una parte espacial por otra de spin.

i. Hacer todas las combinaciones posibles;

ii. Para cada combinación observe la simetría de la parte espacial y de spin y relacionela con el valor que surge de aplicarle $\mathbf{S}^2$ y $\mathbf{S}_z$. Son estas últimas, relaciones de autovalores?

iii. Observar si cada una de ellas se puede expresar como un único determinante de Slater.

5. Utilizar $\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_-\mathbf{S}_+ + \mathbf{S}_z + \mathbf{S}_z^2$ para mostrar que:

i. $|^1\Psi_1^2>$ es un singlete.

ii. $|^3\Psi_1^2>$, $|\Psi_1^{\bar{2}}>$ y $|\Psi_{\bar{1}}^2>$ son tripletes.

6. a) Escriba todas las configuraciones posibles que pueden formarse con dos electrones en orbitales espaciales ψ_1 y ψ_2.
b) Diga para cada una de ellas si es o no autofunción del operador de spin $\mathbf{S}^2$ y su proyección sobre los ejes. Calcule sus autovalores. Cual es su degeneracíion.

7. Determinar las autofunciones de un sistema de 3 electrones.

8. Dados los términos espectrales del átomo de nitrógeno $(1s^2 2s^2 2p^3)$ obtenidos en el problema 6 de la serie 1, se pide :

a) Halle el estado mono determinantal de máxima proyección de $\hat{S}_Z$ y $\hat{L}_Z$ correspondiente al subespacio al que pertenece el estado fundamental.

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

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

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

i) En un primer cálculo considere sólo los electrones de la subcapa incompleta p. Ayudas :

* $h_{11} = h_{00} = h_{-1-1}$
* $J_{1,1} = J_{1,0} = J_{1,-1} = J_{0,0} = J_{0,-1} = J_{-1,-1}$
* $K_{1,0} = K_{1,-1} = K_{0,-1}$

Donde :

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

ii) Rehaga el cálculo anterior considerando también los electrones de las capas internas $1s$ y $2s$. Ayudas :

* $J_{1s,1} = J_{1s,0} = J_{1s,-1}$
* $J_{2s,1} = J_{2s,0} = J_{2s,-1}$
* $K_{1s,1} = K_{1s,0} = K_{1s,-1}$
* $K_{2s,1} = K_{2s,0} = K_{2s,-1}$

Donde:

$$|1s\rangle = |R_{10} \cdot Y_{0,0}(\theta\phi)\rangle$$
$$|2s\rangle = |R_{20} \cdot Y_{0,0}(\theta\phi)\rangle$$