

# Estructura de la materia 3

## 2<sup>do</sup> Cuatrimestre 2022

### Serie 1 Átomos multielectrónicos

#### Llenado de capas

1. Calcule los valores de expectación  $\langle r \rangle$  y  $\langle 1/r \rangle$  de los orbitales 1s y 2s del hidrógeno. ¿Cómo se relaciona el primero con el radio de Bohr  $a_0$ ?
2. Si se incorporan las correcciones relativistas de orden más bajo al Hamiltoniano del átomo de hidrógeno (estructura fina  $W_f$ ), deben sumarse al Hamiltoniano no relativista los siguientes términos, expresados en unidades atómicas ( $\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ ):

$$W_f = W_{mv} + W_D + W_{so};$$
$$W_{mv} = -\frac{P^4}{8c^2}; \quad W_D = \frac{\nabla^2 V}{8c^2}; \quad W_{so} = \frac{1}{2c^2 r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

- (a) Con estas correcciones, demuestre que  $[H, \vec{L}] \neq 0$  y  $[H, \vec{S}] \neq 0$ . Pruebelo explícitamente para el término de acoplamiento spin-órbita.
  - (b) Pruebe ahora que definiendo el momento angular total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , el Hamiltoniano sí conmuta con  $\vec{J}$ .
  - (c) Discuta la invariancia ante rotaciones del Hamiltoniano respecto al momento angular  $\vec{L}$  y a  $\vec{J}$ . Considere ambos casos (ignorando y considerando las correcciones relativistas).
3. (a) Sin tener en cuenta el acoplamiento spin-órbita, ¿Cuántos estados de un átomo multielectrónico hay con los números cuánticos  $n$  y  $l$  dados?  
(b) Muestre que el número total de estados con  $n$  y  $l$  dados permanece igual si se tiene en cuenta el acoplamiento spin-órbita. Ayuda: recuerde que ahora cada  $l$  da lugar a dos estados con momento angular total  $j = l \pm 1/2$ .

4. Considere las siguientes configuraciones atómicas del helio excitado:

- $(ns)^1(n's)^1$
- $(ns)^1(n'p)^1$

Diga qué términos espectroscópicos son posibles para cada una.

#### 5. Reglas de Hund

- (a) La configuración del estado fundamental del átomo de carbono es  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ . Escriba todas las configuraciones posibles de los dos electrones de valencia y encuentre los términos espectroscópicos correspondientes. Utilizando las reglas de Hund, especifique cuál es el fundamental.

- (b) Ordene en forma creciente según el valor de la energía los términos espectroscópicos hallados. Para ello, puede consultar la página del NIST<sup>1</sup>. Verifique que el término correspondiente al estado fundamental hallado en el ítem anterior es el correcto.
- (c) Repita los ítems anteriores para el oxígeno. Interprete la diferencia en el ordenamiento de los tres términos de más baja energía respecto a los del carbono.

## Antisimetrización de la función de onda

6. Dados dos conjuntos de  $K$  funciones espaciales ortonormales  $\{\phi_i(\vec{r})\}_K$  y  $\{\chi_i(\vec{r})\}_K$ , tales que el primer conjunto no es ortogonal al segundo:  $\int d\vec{r} \phi_i(\vec{r}) \cdot \chi_j(\vec{r}) = S_{ij}$  ( $S$  es la matriz de "overlap"), se arma un nuevo conjunto  $\{\psi_i\}_{2K}$  con  $2K$  spin-orbitales construidos por multiplicación de los  $\{\phi_i\}$  con la función de spin  $\alpha$ , y los  $\{\chi_i\}$  con  $\beta$ :

$$\begin{aligned}\psi_{2i-1}(\vec{q}) &= \phi_i(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi_{2i}(\vec{q}) &= \chi_i(\vec{r})\beta(\omega) \\ (i &= 1, 2, \dots, K)\end{aligned}$$

Muestre que  $\{\psi_i\}_{2K}$  es un conjunto ortonormal.

7. Considere un estado de  $N$  partículas  $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)$ , donde  $\vec{q}_i = (\vec{r}_i, \omega_i)$  es el conjunto de coordenadas espaciales y de spin de la partícula  $i$ -ésima, y sea  $\pi$  una permutación de la tira de números  $1, 2, \dots, N$ . Luego, el operador permutación  $\hat{P}_\pi$  se define como

$$\hat{P}_\pi \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = \Psi(\vec{q}_{\pi(1)}, \vec{q}_{\pi(2)}, \dots, \vec{q}_{\pi(N)}).$$

- (a) Se define la paridad de la permutación  $\pi$ ,  $\sigma(\pi)$ , como el número de transposiciones necesarias para lograr la permutación. Entonces, ¿Cuándo vale que

$$\hat{P}_\pi \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = (-1)^{\sigma(\pi)} \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)?$$

- (b) Probar que  $\hat{P}_\pi$  es unitario.

- (c) Mostrar que el operador de antisimetrización  $\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} (-1)^{\sigma(\pi)} \hat{P}_\pi$  satisface que  $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$  y  $\hat{A}^2 = \sqrt{N!} \hat{A}$ .

- (d) Antisimetrice el producto de Hartree para estados de dos y tres partículas aplicando el operador de antisimetrización, y mediante el determinante de Slater. Una vez antisimetrizados, ¿son autoestados de  $\hat{P}_\pi$ ?

8. Muestre que para las funciones de onda de 2 y 3 partículas, tanto para el producto de Hartree (PH) como para el determinante de Slater (DS), vale que:

$$\hat{S}_z |\Psi\rangle^{\text{PH,DS}} = \frac{1}{2} (N_\alpha - N_\beta) |\Psi\rangle^{\text{PH,DS}}$$

donde  $N_\alpha$  y  $N_\beta$  representan la cantidad de spines de valor  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente.

<sup>1</sup>[https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html)

9. Definimos los operadores de un cuerpo como:  $\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{o}(i)$ , y los operadores de dos cuerpos como:  $\hat{O}_2 = \sum_{i<j}^N \hat{g}(i, j)$ .
- (a) Pruebe que  $[\hat{O}_1, \hat{A}] = 0$  y  $[\hat{O}_2, \hat{A}] = 0$ , donde  $\hat{A}$  es el operador de antisimetrización definido previamente. Para el operador de un cuerpo hágalo explícitamente para estados con dos electrones, y para el caso del operador de dos cuerpos hágalo para un sistema de 3 electrones.
- (b) Convéznase de que los conmutadores anteriores valen para el caso general de N partículas. Con ello, demuestre el ejercicio 8 para el caso general.
10. Dadas dos funciones espaciales  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$ , y teniendo en cuenta las funciones de spin, construya todos los determinantes de Slater de dos partículas posibles con la base  $\{|a\rangle, |\bar{a}\rangle, |b\rangle, |\bar{b}\rangle\}$
- (a) Verifique si en todos los casos se puede factorizar la parte espacial de la parte de spin.
- (b) Esquematice los estados con diagramas de niveles, suponiendo que las energías de los estados cumplen que  $\epsilon_b > \epsilon_a$ .
11. ¿Cuáles son los determinantes de Slater que pueden participar en la función de onda del estado fundamental del carbono? Pruebe con el subespacio generado por los estados  $|ab\rangle$ , donde  $\{a, b = -1, -\bar{1}, 0, \bar{0}, 1, \bar{1}\}$ .
12. Se tiene cierto átomo cuya configuración electrónica (de la subcapa incompleta) es  $nd^2$ .
- (a) Halle el término espectroscópico de menor energía según las reglas de Hund.
- (b) Demuestre que el término espectral con  $L = 4$  y  $S = 0$  es un término válido para este átomo.
- (c) Demuestre que, aunque existen estados monodeterminantales con proyecciones de  $L_z$  y  $S_z$  dados por  $m_l = 3$  y  $m_s = 0$ , no existe el término espectral con números cuánticos  $L = 3$  y  $S = 0$ .

## Energía en partículas indistinguibles

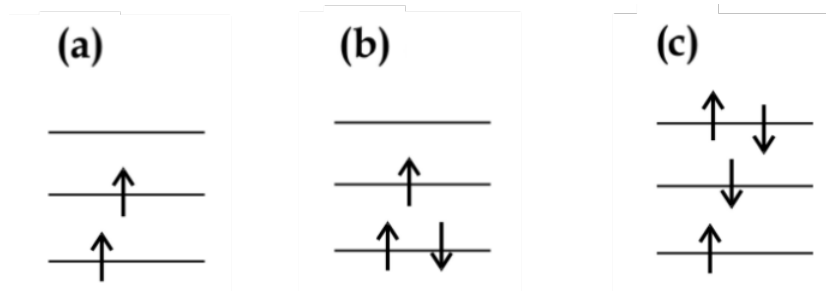
13. Considerando que  $\{\chi_j\}$  son autoestados del Hamiltoniano de una partícula  $\hat{h}(1)$  de forma tal que  $\hat{h}(1)\chi_i(x_1) = e_i\chi_i(x_1)$ :
- (a) Mostrar que el producto de Hartree

$$\Psi^{PH}(x_1, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N)$$

es una autofunción del Hamiltoniano  $\hat{H} = \sum_{l=1}^N \hat{h}(l)$  con autovalores dados por  $E = e_i + e_j + \dots + e_k$ .

- (b) Mostrar que el determinante de Slater dado por  $\hat{A}\Psi^{PH}(x_1, \dots, x_N)$  tiene el mismo autovalor. Esto justifica llamar "estados de partícula independiente" a los determinantes de Slater.

14. Escriba el Hamiltoniano de un sistema de dos electrones como la suma de operadores de 1 cuerpo y de 2 cuerpos. Utilizando el estado antisimetrizado de dos partículas, calcule el valor medio de cada contribución del Hamiltoniano, identificando los términos de Coulomb y de intercambio. ¿Qué cambia en el resultado si en lugar de un estado antisimetrizado se utiliza un producto de Hartree?
15. Calcule, por simple inspección, la energía de los siguientes estados cuya función de onda es unideterminantal:



16. Calcule la energía del siguiente estado bideterminantal:  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 3, \bar{3}\rangle + |1, \bar{2}, 3\rangle)$
17. Un átomo de nitrógeno puede tener sus últimos tres electrones en su subcapa  $2p$ , desapareados o bien solo uno desapareado. Representamos dichos estados como  $| - 1, 0, 1\rangle$  y  $| - 1, \bar{1}, 0\rangle$ , en donde  $\{-1, 0, 1\}$  es el valor de  $m$  del orbital.
- (a) Encuentre las energías de los dos estados mencionados.
- (b) ¿Cuál de estos ordenamientos es el de menor energía? Justifique el resultado mediante la regla de Hund.
- (c) Calcule  $L^2$ ,  $S^2$  y  $S_z$  de estos estados. Considere las siguientes ayudas:

$$J_{11} = J_{1,-1} = J_{-1,-1}, \quad K_{11} = K_{1,-1} = K_{-1,-1}, \quad J_{10} = J_{-10}, \quad K_{10} = K_{-10}$$

$$\hat{S}_+ |s, m\rangle = \sqrt{s(s+1) - m(m+1)} |s, m+1\rangle$$