

# Estructura de la materia 3

## 1<sup>er</sup> Cuatrimestre 2023

### 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. Calcular el efecto de las correcciones relativistas  $W_f$  para el nivel  $n = 2$  del átomo de hidrógeno.
    - (a) Detallar el efecto de cada término por separado.
    - (b) ¿Qué sucede con la degeneración? ¿De qué números cuánticos depende la energía?
  5. Las correcciones de estructura fina para el átomo de hidrógeno se pueden refinar aun más agregando un término que considere la interacción del momento magnético del electrón con el momento magnético nuclear, dado por el spin del protón  $\vec{I}$ . El Hamiltoniano de esta interacción es

$$H_{HF} = A \vec{I} \cdot \vec{J}$$

donde  $A$  es una constante.

- (a) Definimos el momento angular total atómico  $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ , tal que  $\vec{F}^2|F, m_F\rangle = F(F+1)|F, m_F\rangle$  y  $F_z|F, m_F\rangle = m_F|F, m_F\rangle$  (recuerde que  $\hbar = 1$ ). ¿Qué valores puede tomar F?
- (b) ¿Cómo modifica esta nueva perturbación los subniveles de  $n = 2$  del átomo de hidrógeno del ejercicio anterior? Diga en qué base es diagonal la perturbación. ¿Qué sucede con la degeneración de los niveles encontrados en el ejercicio anterior? Preste especial atención a qué valores de F están permitidos para cada subespacio  $2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ .
- (c) Considere ahora que se enciende un campo magnético externo uniforme débil. Se puede describir la interacción de momento magnético total con este campo a través del Hamiltoniano efectivo

$$H_{Zeeman} = \mu_B g_F \vec{B} \cdot \vec{F} = \mu_B g_F B_z F_z.$$

donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y  $g_F$  el momento giromagnético. Utilizando teoría de perturbaciones muestre cómo se modifican los niveles de energía de la estructura hiperfina debido a la presencia del campo.

- (d) Considere ahora que el campo externo es fuerte, de modo que las escalas de energía son órdenes de magnitud que las de la estructura hiperfina. Resuelva el problema ahora considerando que en este régimen el campo ya no se acopla con el momento angular total  $\vec{F}$ , sino con  $\vec{J}$ . Luego de obtener los niveles para el campo fuerte agregue como perturbación la estructura hiperfina.
- (e) Grafique cualitativamente cómo cambian los niveles de energía en función del campo magnético externo.
6. Escriba la configuración electrónica del estado fundamental del átomo de helio. Luego, considere las siguientes configuraciones electrónicas del helio excitado:

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

y diga qué terminos espectroscópicos son posibles para cada una.

7. El estado fundamental del rubidio 85 es  $5^2S_{1/2}$ . Sabiendo que el spin nuclear es  $I = 5/2$  diga qué valores puede tomar el momento angular total  $F$ . Ordene estos valores de forma creciente en la energía considerando la estructura hiperfina. Repita para el estado  $5^2P_{3/2}$ .

## 8. Reglas de Hund

- (a) La configuración electrónica 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.

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

## Antisimetrización de la función de onda

9. 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.

10. 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  $\hat{A}^2 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A}$ .

- (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  $\hat{P}_\pi$ ?

11. 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.

12. 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) Convéncese de que los conmutadores anteriores valen para el caso general de  $N$  partículas. Con ello, demuestre el ejercicio 11 para el caso general.
13. 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  $\epsilon_b > \epsilon_a$ .
14. ¿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  $\{a, b = -1, -\bar{1}, 0, \bar{0}, 1, \bar{1}\}$ .

*Ayuda: comience escribiendo el término espectroscópico correspondiente. Luego, con el valor de  $J$  del mismo, vea qué valores de  $m_J$  pueden existir. Con ellas, haga una tabla con todas las posibles combinaciones de  $m_L$  y  $m_S$  y úsela para escribir los determinantes compatibles.*

## Energía en partículas indistinguibles

15. Considerando que  $\{\chi_j\}$  son autoestados del Hamiltoniano de una partícula  $\hat{h}(1)$  de forma tal que  $\hat{h}(1)\chi_i(x_1) = e_i\chi_i(x_1)$ :

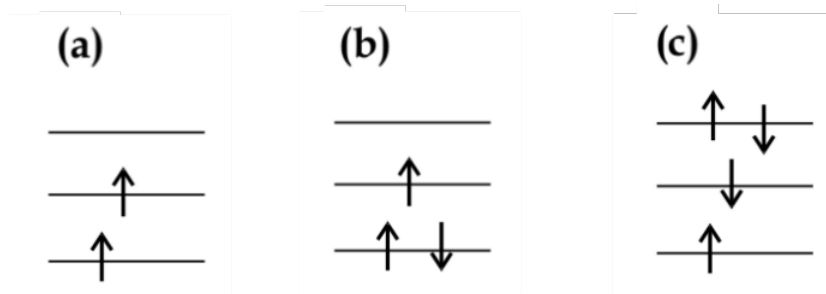
- (a) Mostrar que el producto de Hartree

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

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.
16. 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?

17. Calcule, por simple inspección, la energía de los siguientes estados cuya función de onda es monodeterminantal:



18. Calcule la energía del siguiente estado bideterminantal:  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 3, \bar{3}\rangle + |1, \bar{2}, 3\rangle)$
19. 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.
- Encuentre las energías de los dos estados mencionados.
  - ¿Cuál de estos ordenamientos es el de menor energía? Justifique el resultado mediante la regla de Hund.
  - Calcule  $L^2$ ,  $S^2$  y  $S_z$  de estos estados. Considere las siguientes ayudas:

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

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