Estructura de la materia 3
Verano 2024

Serie 2 *Partículas indistinguibles*

1. 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 α, y los $\{\chi_i\}$ con β:

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

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

2. Considere un estado de N partículas $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \ldots, \vec{q}_N)$, 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 π una permutación de la tira de números $1, 2, \ldots, N$. Luego, el operador permutación $\hat{P}_\pi$ se define como

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

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

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

   (b) 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 $\hat{A}^2 = \frac{1}{\sqrt{N!}}\hat{A}$.

   (c) 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 $\hat{P}_\pi$?

3. Muestre explícitamente 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_α y N_β representan la cantidad de spines de valor α y β, respectivamente, y $\hat{S}_z$ es la proyección del spin total en el eje $\hat{z}$.

4. 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 $\left[\hat{O}_1, \hat{A}\right] = 0$ y $\left[\hat{O}_2, \hat{A}\right] = 0$, 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) Convénzase de que los conmutadores anteriores valen para el caso general de N partículas. Con ello, demuestre el ejercicio 3 para el caso general.

5. 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 $\left\{|a\rangle, |\bar{a}\rangle, |b\rangle, |\bar{b}\rangle\right\}$

   (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 $\epsilon_b > \epsilon_a$.

6. ¿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

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

   (a) Mostrar que el producto de Hartree

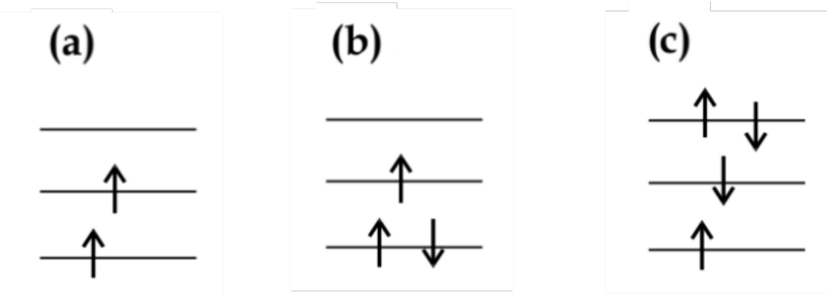
   $$\Psi^{PH}(x_1, \ldots\ldots, x_N) = \phi_i(x_1)\,\phi_j(x_2)\ldots\ldots\ldots\phi_k(x_N)$$

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

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

8. 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?

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



10. Calcule la energía del siguiente estado bideterminantal: $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1,3,\overline{3}\rangle + |1,\overline{2},3\rangle)$

11. 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 $|-1,\overline{-1},0\rangle$, 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:

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

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