

Estructura de la materia 3

Verano 2024

Serie 3 Métodos aproximados

1. **Átomo de Helio - I.** Escriba el Hamiltoniano de un átomo de helio formado por un núcleo de carga Z y dos electrones. Considerando un orbital hidrogenoide para un estado $1s$ con la forma

$$\phi_{1s}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r}$$

se propone una solución aproximada para el estado fundamental como

$$\Phi_{1s^2}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)\chi_{00}$$

- (a) Escriba explícitamente la expresión de la función de spin χ_{00} .
 - (b) Compare ϕ_{1s} con el estado fundamental del átomo de hidrógeno. ¿Qué representa ζ ?
 - (c) Demuestre que $\langle H \rangle = \zeta^2 - 2\zeta Z + \frac{5}{8}\zeta$, y calcule el valor de ζ que minimiza $\langle H \rangle$. ¿Por qué $\zeta \neq Z$?
 - (d) Con el valor de ζ hallado en el ítem anterior, calcule $\langle H \rangle$ para el estado fundamental aproximado Φ_{1s^2} y compárela con la energía exacta $E_{exact} \simeq -2.9$ Ha.
2. **Átomo de Helio - II.** Teniendo en cuenta las ecuaciones de Hartree-Fock para orbitales $\phi_i(\vec{q})$ (es decir, función de onda espacial más spin),

$$(\hat{h} + \hat{v}_h - \hat{K})\phi_i = \epsilon_i\phi_i,$$

donde \hat{h} es el Hamiltoniano de un cuerpo, \hat{v}_h el potencial de Hartree

$$\hat{v}_h(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \int \frac{|\phi_j(\vec{q}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^4q',$$

y \hat{K} el operador de intercambio,

$$\hat{K}\phi_i(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N \phi_j(\vec{q}) \int \frac{\phi_j^*(\vec{q}')\phi_i(\vec{q}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^4q',$$

Analizaremos el estado fundamental del helio que describiremos con la siguiente función de onda:

$$\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_2)[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)],$$

- (a) Escriba la matriz cuyo determinante es igual a Φ y determine quienes serían los ϕ_i para utilizar en la ecuación de Hartree-Fock.
- (b) Muestre que para el Ψ el término con el potencial de Hartree $\hat{v}_h\phi_i$ es igual al término de intercambio $\hat{K}\phi_i$ salvo un factor numérico. ¿Qué significa esto físicamente?

- (c) Usando el ítem anterior escriba explícitamente la ecuación de Hartree-Fock para el orbital espacial Ψ .
- (d) Escriba, sin calcular las integrales, todos los términos que contribuyen a la energía del estado Ψ .
- (e) **Opcional - Método iterativo.**

i. Proponga como *ansatz*

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r} \quad (1)$$

con $\zeta = Z - 5/16$ y calcule $E_{HF}[\Phi^{(0)}]$.

- ii. Escriba \hat{v}_h utilizando $\Psi^{(0)}$, y resuelva numéricamente la ecuación de Hartree-Fock con este \hat{v}_h para encontrar una nueva solución $\Psi^{(1)}$.
- iii. Calcule $E_{HF}[\Phi^{(1)}]$ y compárelo con $E_{HF}[\Phi^{(0)}]$.
- iv. Escriba \hat{v}_h utilizando $\Psi^{(1)}$, y resuelva numéricamente la ecuación de Hartree-Fock con este \hat{v}_h para encontrar una nueva solución $\Psi^{(2)}$.
- v. Calcule $E_{HF}[\Phi^{(2)}]$ y compárelo con $E_{HF}[\Phi^{(1)}]$ y $E_{HF}[\Phi^{(0)}]$.
- vi. Repita este procedimiento hasta que la diferencia relativa entre $E_{HF}[\Phi^{(n)}]$ y $E_{HF}[\Phi^{(n-1)}]$ sea lo suficientemente chica. ¿Cómo se compara $E_{HF}[\Phi^{(n)}]$ con la energía obtenida en el ejercicio 1 de esta guía?
3. Pruebe que la expansión de las energías orbitales en términos de los spin-orbitales de Hartree-Fock se puede convertir, para un sistema de capa cerrada, a la expresión:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{b=1}^{N/2} (2J_{bi} - K_{bi}),$$

donde $N/2$ es el número de orbitales espaciales ocupados y N el número de electrones del sistema.

4. **Potencial de Ionización.** Considerando un estado ionizado del sistema en el cual un electrón ha sido sacado del spin-orbital χ_a del estado de Hartree-Fock $|\Psi_0^N\rangle$,

$$|\Psi_0^{N-1}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\cdots\chi_{a-1}\chi_{a+1}\cdots\cdots\chi_N\rangle$$

Demuestre que la energía necesaria para este proceso de ionización, IP , es,

$$IP = E_0^{N-1} - E_0^N = -\langle a|h|a\rangle - \sum_{b(ocu)}^N \langle ab||ab\rangle = -\varepsilon_a$$