

**Estructura de la materia 3**  
**Serie 2 - Átomos**  
**Cátedra: Marta Ferraro**  
**Curso de Verano 2014**

1. Muestre que para un sistema de  $N$  electrones interactuantes en un potencial central  $v(r)$ , se satisfacen las siguientes propiedades para los operadores impulso angular orbital total, de espín total, y el operador de paridad  $P_T$ :

$$\text{i) } [H, \bar{L}_T] = 0; \quad \text{ii) } [H, \bar{S}_T] = 0; \quad \text{iii) } [H, P_T] = 0; \quad \text{iv) } [P_T, \bar{L}_T] = 0$$

Ayudas:

$$\bullet \quad \hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N v(r_i) + \sum_{j < i}^N \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} \quad (\text{en u.a.})$$

en particular para un átomo  $v(r) = -\frac{Z}{r}$

$$\bullet \quad \hat{L}_T = \sum_{i=1}^N \hat{L}_i = \sum_{i=1}^N \hat{r}_i \times \hat{p}_i, \quad \hat{S}_T = \sum_{i=1}^N \hat{s}_i \quad (\text{operadores de un cuerpo})$$

$$\bullet \quad \text{Paridad cumple: } \hat{P}_T = \prod_{i=1}^N \hat{P}_i$$

$$\bullet \quad \text{Operador de rotación espacial en } z: U_T^z(\theta) = \exp(-i\theta \cdot \hat{L}_{zT}) = \prod_{i=1}^N U_i^z(\theta)$$

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 términos:

$$W_f = W_{mv} + W_D + W_{so};$$

$$W_{mv} = -\frac{P^4}{8c^2}; W_D = \frac{\nabla^2 V}{8c^2}; W_{so} = \frac{1}{2c^2 r} \frac{dV}{dr} \bar{L} \cdot \bar{S} \quad (\text{en u.a.})$$

Verifique que con estas correcciones  $[H, \bar{L}] \neq 0$  y  $[H, \bar{S}] \neq 0$  ¿Significa esto que el sistema perdió la invariancia rotacional? ¿Existe, en este caso, algún operador relacionado con las rotaciones que conmute con el hamiltoniano?

3.

- a) Verifique que para 3 electrones en una subcapa  $p$  acoplados a  $S=3/2$ , necesariamente el impulso angular orbital total resultante es  $L=0$  (analice el efecto de los operadores  $L_+$ ,  $L_-$  y  $L_z$  sobre las posibles funciones mono-determinantales que puede formar). Analice cuales son los  $J$  posibles.
- b) Generalice el punto anterior para el caso en que se tenga una subcapa cualquiera. Es decir, verifique que cuando la subcapa está semillena y los electrones están acoplados a la proyección máxima de  $\hat{S}_T^z$  entonces necesariamente se tiene un autoestado de  $\hat{L}_T^z$  con autovalor cero. Analice cuales son los  $J_T$  posibles.

4.

- a) Ignorando el acoplamiento espín-órbita, ¿cuál es la degeneración de un estado con  $L$  y  $S$  dados?
- b) Aceptando que en realidad los niveles de energía son degenerados respecto del impulso angular total  $J$ , ¿cuál es la degeneración del estado con  $J$  dado? Verifique que el total de estados coincide en ambos casos.

5. Demuestre que si se tiene un cierto estado multielectrónico  $|n, s, m\rangle$  que es autoestado simultáneo de los operadores de espín total  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$  (con autovalores  $s(s+1)$  y  $m$  respectivamente), pero que no necesariamente es autoestado del hamiltoniano (no relativista) del sistema, entonces se cumple que:

$$\langle n, s, m | \hat{H} | n, s, m \rangle = \langle n, s, m+1 | \hat{H} | n, s, m+1 \rangle \quad (\text{donde } -s \leq m \leq s-1)$$

es decir que  $\langle n, s, m | \hat{H} | n, s, m \rangle$  es independiente de la proyección  $m$  de  $\hat{S}_z$ .

Ayudas:

$$|s, m+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{s(s+1) - m - m^2}} \hat{S}_+ |s, m\rangle$$

$$\hat{S}_+^\dagger = \hat{S}_-$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- - \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2$$

6. ¿Cuáles son los términos espectrales posibles para las siguientes configuraciones atómicas?

- $(ns)(n's)$
- $(ns)(n'p)$
- $(ns)(n'd)$

7. *Regla de Hund*

- a) La configuración del estado fundamental del átomo de carbono es  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ . Encuentre los términos espectrales posibles y su ordenamiento en energía de acuerdo con las reglas de Hund. ¿Cuáles son los determinantes de Slater que pueden participar en la función de onda de ese estado?
- b) De acuerdo con la configuración electrónica correspondiente a cada átomo, halle los términos espectroscópicos posibles compatibles con la misma y determine el correspondiente al estado fundamental en base a las reglas de Hund, para Nitrógeno, Oxígeno, y Flúor.
- c) ¿Por qué el Manganese (Mn,  $Z=25$ ) atómico es magnético?

8. Dados los términos espectrales del Nitrógeno obtenidos en el problema anterior:
- Halle el estado monodeterminantal de máxima proyección en  $\hat{S}_z$  y  $\hat{L}_z$  correspondiente al subespacio al que pertenece el estado fundamental.
  - Halle el estado monodeterminantal de máxima proyección en  $\hat{S}_z$  y  $\hat{L}_z$  correspondiente al subespacio con término espectral  ${}^2D$ .
  - Verifique explícitamente que dichos estados son efectivamente autoestados simultáneos de los operadores  $\hat{S}^2$  y  $\hat{L}^2$ .
  - Calcule la energía de ambos estados y verifique que se cumple la regla de Hund. (Ayudas:
    - Considere solamente los electrones de la subcapa incompleta.
    - $h_{11} = h_{00} = h_{-1,-1}$ ,  $J_{11} = J_{1,-1} = J_{-1,-1}$ ,  $K_{11} = K_{1,-1} = K_{-1,-1}$ ,  $J_{10} = J_{-10}$ ,  $K_{10} = K_{-10}$
 donde:  $|1\rangle = |R_{21}(r) \cdot Y_{1,1}(\theta, \varphi)\rangle$ ,  $|0\rangle = |R_{21}(r) \cdot Y_{1,0}(\theta, \varphi)\rangle$ ,  $|-1\rangle = |R_{21}(r) \cdot Y_{1,-1}(\theta, \varphi)\rangle$ )