

Estructura de la materia 3
Serie 2- Sistemas de partículas.
Cátedra Horacio Grinberg.
Verano 2006

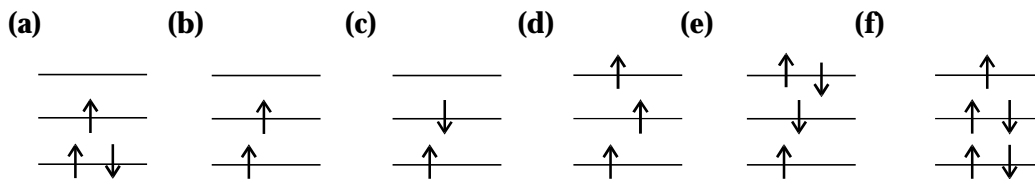
1. Dado un sistema de tres fermiones de espín 1/2, exprese dentro del modelo de partícula independiente, una función de onda adecuadamente antisimetrizada a partir de la función producto $\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\phi_3(x_3)$, donde x es un índice colectivo simbolizando las coordenadas de espacio \mathbf{r} y de espín ξ y las funciones ϕ_i (con $i = 1, 2, 3$) constituyen un conjunto ortonormal de espín-orbitales de la forma $\phi_i(x) = \psi_i(\mathbf{r})\sigma_i(\xi)$. Normalice la función obtenida.
2. Explique porqué un producto de Hartree es una función de onda no correlacionada.
3. Considere un determinante de Slater de dos electrones en el cual los espín-orbitales ϕ_1 y ϕ_2 están ocupados. Demuestre que si tienen espín opuesto y ocupan diferentes orbitales espaciales el movimiento de los dos electrones está no correlacionado. Analice el caso en el cual los dos electrones ocupan el mismo orbital espacial. ¿Que ocurre si los dos electrones tienen el mismo espín?. Discuta el resultado en términos del principio de exclusión de Pauli.
4. Sea \mathbf{G} cualquier operador que es simétrico en las coordenadas de un sistema de N partículas. Demuestre que el valor medio de ese operador se puede escribir en la forma
$$\langle G \rangle = \sqrt{N!} \langle \Phi^{HP} | G | A \Phi^{HP} \rangle$$
donde Φ^{HP} es un producto de Hartree de N espín-orbitales.
5. Halle una expresión explícita para la energía electrónica de un sistema de capa cerrada compuesto de N electrones. Describa el significado físico de cada uno de los términos.
6. Calcule la energía electrónica total del estado fundamental del átomo de He usando el modelo de partícula independiente (describiendo los 2 electrones con orbitales 1s) :
 - a) ignorando la repulsión electrón- electrón;
 - b) teniendo en cuenta la repulsión coulombica de ambos electrones. Calcule en este caso la energía cinética, la energía de atracción electrón-núcleo y la energía de repulsión electrónica.Discuta en cada caso los resultados obtenidos (el valor experimental del estado fundamental es 2,905 a.u.).
7. ¿Satisface el resultado obtenido en 6 b) el teorema del virial? Si no lo satisface proponga una función de onda con una carga nuclear efectiva a determinar de manera que se cumpla el teorema del virial . Es decir una función de onda cuya parte espacial sea:
$$\Psi_{\eta}(1,2) = \frac{\eta^2}{\pi} e^{-\eta(r_1+r_2)}$$
Halle un valor aproximado de la energía total y compare con el valor obtenido en 6 b). ¿Cuál es en este caso el potencial de ionización? Compare con el valor experimental (0.9 a.u.). Calcule los errores en las energías cinética y potencial. Discuta los resultados obtenidos.
8. Muestre
 - a) que si $\{\chi_j\}$ son tales que $h(1)\chi_i(x_1) = \epsilon_i\chi_i(x_1)$, el producto de Hartree:

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

es una autofunción del hamiltoniano $H = \sum_{l=1}^N h(l)$ con autovalores dados por $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k$

b) que los productos de Hartree $\Psi_{12}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{1})\chi_j(\mathbf{2})$ y $\Psi_{21}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{2})\chi_j(\mathbf{1})$ y la función de onda $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2}[\chi_i(\mathbf{1})\chi_j(\mathbf{2}) - \chi_j(\mathbf{1})\chi_i(\mathbf{2})]$ son autofunciones del hamiltoniano de partícula independiente $\mathbf{H} = \mathbf{h}(\mathbf{1}) + \mathbf{h}(\mathbf{2})$ y tienen el mismo autovalor $(\varepsilon_i + \varepsilon_j)$

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



10. Siendo $\chi_i(x) = \psi_i(r)\sigma_i(\xi)$, pruebe que:

$$S_z |\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle = \frac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta) |\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle = M_s |\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle$$

Ayuda: $[S_z, A] = 0$. Véase Serie 0.

11. La energía de la molécula de \mathbf{H}_2^+ , a una distancia internuclear \mathbf{R} en su estado fundamental para una base mínima es:

$$E = E_H - [V_1(R) + V_2(R)]/[1 + S(R)] + 1/R$$

donde $S = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$, E_H es la energía del átomo de H y $V_1 = \langle \phi_A | \frac{1}{|\bar{r} - \bar{R}_B|} | \phi_A \rangle$

y $V_2 = \langle \phi_A | \frac{1}{|\bar{r} - \bar{R}_B|} | \phi_B \rangle$. Y donde $|\phi_A\rangle = |1s_A\rangle$ y $|\phi_B\rangle = |1s_B\rangle$ son orbitales espaciales tipo 1s centrados respectivamente en los átomos A y B de la molécula.

a) Obtenga la expresión de \mathbf{E} .

b) Use los datos de la tabla 1 para hallar la curva de energía potencial $E(R)$ y determine

i) la energía de disociación del enlace.

ii) la longitud de equilibrio del enlace. Compare con la longitud de equilibrio de H_2 (=1.4 au (exp) y 1.346 au (STO3G))

c) ¿Se puede asegurar que el sistema es ligado a partir de este cálculo rudimentario? Justifique.

Tabla 1

R/a_0	0	1	2	3	4
V_1/R_H	1.000	0.729	0.473	0.330	0.250
V_2/R_H	1.000	0.736	0.406	0.199	0.092
S	1.000	0.858	0.587	0.349	0.189

$$E_H = -\frac{1}{2} R_H, \quad R_H = 27.3\text{eV} \quad \text{y} \quad a_0 = 0.53\text{\AA}$$

^(*)necesitará evaluar el término de repulsión nuclear