

Estructura de la materia 3
Serie 2- Modelo de partícula independiente
Cátedra Marta Ferraro.
Curso de verano de 2007

1. Muestre

a) que si $\{\chi_j\}$ son tales que $h(1)\chi_i(x_1) = \varepsilon_i \chi_i(x_1)$, el producto de Hartree:

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

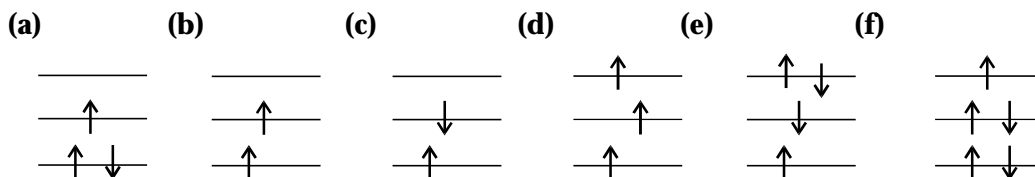
es una autofunción del hamiltoniano $H = \sum_{l=1}^N h(l)$ con autovalores dados por $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k$

b) que los productos de Hartree $\Psi_{12}^{HP}(x_1, x_2) = \chi_i(1)\chi_j(2)$ y $\Psi_{21}^{HP}(x_1, x_2) = \chi_i(2)\chi_j(1)$ y la función de onda $\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2}[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)]$ son autofunciones del hamiltoniano de partícula independiente $H = h(1) + h(2)$ y tienen el mismo autovalor $(\varepsilon_i + \varepsilon_j)$

2. Muestre que para un operador de un cuerpo Θ_1 ,

$$\langle \Psi_a^r | \Theta_1 | \Psi_b^s \rangle = \begin{cases} = 0 & \text{si } a \neq b, r \neq s \\ = \langle r | h | s \rangle & \text{si } a = b, r \neq s \\ = -\langle b | h | a \rangle & \text{si } a \neq b, r = s \\ = \sum_{c(occ)}^N \langle c | h | c \rangle - \langle a | h | a \rangle + \langle r | h | r \rangle & \text{si } a = b, r = s \end{cases}$$

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



4. 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.

5. Pruebe que $S^2 |\chi_i \bar{\chi}_i \chi_j \bar{\chi}_j \dots \chi_k \bar{\chi}_k \rangle = 0$

Ayudas:

- $S^2 = S_- S_+ + S_z + S_z^2$
- Como un resultado del problema anterior es suficiente con mostrar que $S_+ |\chi_i \bar{\chi}_i \chi_j \bar{\chi}_j \dots \chi_k \bar{\chi}_k \rangle = 0$
- Usar la expansión de un determinante de Slater y notar que S_+ conmuta con el operador permutación.
- $S_+ \chi \alpha = 0$
- Finalmente, $S_+ \chi \beta = \chi \alpha$, pero el determinante se anula porque contiene 2 columnas idénticas.

6. Para \bar{S} un operador de impulso angular vale:

$$S^2 = S^+ S^- - S_z + S_z^2 = S^- S^+ + S_z + S_z^2$$

$$\bar{S}_1 \cdot \bar{S}_2 = \frac{1}{2} \{S_1^- S_2^+ + S_1^+ S_2^-\} + S_{1z} S_{2z}$$

Para $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$ se tiene

$$(\bar{S}_1 + \bar{S}_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 S_2 = \frac{3}{2} + S_1^- S_2^+ + S_1^+ S_2^- + 2S_{1z} S_{2z}$$

Muestre que los estados $|\Psi^\pm \rangle = |\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)\rangle$ son tales que

$$S^2 |\Psi^+ \rangle = 2 |\Psi^+ \rangle$$

$$S_z |\Psi^+ \rangle = 0 \quad \text{corresponde a } S = 1$$

$$S^2 |\Psi^- \rangle = 0 \quad \text{corresponde a } S = 0$$

$$S_z |\Psi^- \rangle = 0$$

7. Dadas dos funciones espaciales $\phi_1(\vec{r})$ y $\phi_2(\vec{r})$, teniendo en cuenta las funciones de espín α y β pueden construirse funciones antisimétricas de dos partículas donde queden factorizadas la parte espacial y la de espín.

a) Haga todas las combinaciones posibles.

b) Relacione la simetría de la parte espacial y de espín con el valor de S^2 y de S_z del estado correspondiente.

c) Analice si puede expresar a cada una de ellas como un único determinante de Slater.

8. Para el hamiltoniano (molécula de hidrógeno)

$$\mathbf{H} = \mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad \mathbf{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i)$$

a) Calcule $\mathbf{E} = \langle \mathbf{H} \rangle$ para cada uno de los estados del problema 7.

b) Analice el signo de las integrales de Coulomb y de intercambio.

c) ¿Cuál es el estado de menor energía?

d) ¿Qué pasa con el estado triplete si $\phi_2(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r})$?

9. Se quiere estudiar la estabilidad de la molécula de hidrógeno ionizada \mathbf{H}_2^+ , para lo cual se utiliza una base mínima (compuesta por los orbitales espaciales atómicos $|1s_A\rangle$ y $|1s_B\rangle$ centrados respectivamente en los átomos A y B de la molécula)

a) Utilizando el principio variacional demuestre que la mejor aproximación al estado fundamental de la molécula para esta base mínima esta dada por el orbital:

$$\phi_1 = [2(1 + S)]^{-1/2} (1s_A + 1s_B)$$

donde $S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$

b) Demuestre que la energía de la molécula \mathbf{H}_2^+ , a una distancia internuclear \mathbf{R} en su estado fundamental es:

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

donde E_H es la energía del átomo de H y $V_1 = \langle 1s_A | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} | 1s_A \rangle$ y $V_2 = \langle 1s_A | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} | 1s_B \rangle$.

(Para hallar esta expresión suponga que las funciones $|1s_A\rangle$ y $|1s_B\rangle$ son autoestados del hamiltoniano de átomo de hidrógeno centrado en el núcleo correspondiente)

c) Use los datos de la tabla 1 para hallar la curva de energía $E(R)$ 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))

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

e) Muestre que el orbital

$$\phi_2 = [2(1 - S)]^{-1/2} (1s_A - 1s_B)$$

(ortogonal a ϕ_1) es antiligante.

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