Serie 2

Funciones de Estado de Muchos Electrones, Operadores y Elementos de Matriz

1. Dado un conjunto de K funciones espaciales ortonormales $\{\chi_i^\alpha;\ i = 1, \dots, K\}$ y otro conjunto también de K funciones espaciales ortonormales $\{\chi_k^\beta;\ k = 1, \dots, K\}$, tales que el primer conjunto no es ortogonal al segundo, según:

$$\int d\vec{r}\ \chi_i^\alpha(\vec{r})^*\ \chi_k^\beta(\vec{r}) = \mathbf{S}_{ik}$$

donde $\mathbf{S}$ es la matriz de "overlap". Mostrar que el conjunto $\{\chi_i$ de los $2K$ spin-orbitales construidos por multiplicación de los χ_i^α por la función de spin α y los χ_j^β por ls función de spin β de la forma

$$\chi_{2i-1}(\vec{x}) = \chi_i^\alpha(\vec{r})\alpha(\omega); \qquad \chi_{2i}(\vec{x}) = \chi_i^\beta(\vec{r})\beta(\omega) \qquad i = 1, \dots, K$$

es un conjunto ortonormal.

2. Mostrar que $\Psi^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 2^{-1/2}[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)]$ está normalizada.

3. Suponiendo que los spin-orbitales χ_i y χ_j son autofunciones del operador mono-electrónico $\mathbf{h}$ con autovalores ϵ_i y ϵ_j de la siguiente manera: $\mathbf{h}_i\chi_j(i) = \epsilon_j\chi_j(i)$, mostrar que los productos de Hartree $\Psi_{12}^{HP}(1,2) = \chi_i(1)\chi_j(2)$ y $\Psi_{21}^{HP}(1,2) = \chi_j(1)\chi_i(2)$ y la función de estado $\Psi^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 2^{-1/2}[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)]$ son autofunciones del Hamiltoniano de partícula independiente $\mathbf{H} = \mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2$ y tienen el mismo autovalor $\epsilon_i + \epsilon_j$.

4. Mostrar que el producto de Hartree $\Psi^{HP}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2)\dots\chi_k(\vec{x}_N)$ es autofunción del Hamiltoniano $\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i$ con autovalor dado por $E = \epsilon_i + \epsilon_j + \ldots + \epsilon_k$. Donde $\mathbf{h}_i\chi_i(\vec{x}_i) = \epsilon_i\chi_i(\vec{x}_i)$.

5. Generalizar el resultado de Problema 3 para un determinante de Slater $|\chi_i\chi_j \dots \chi_k>$ formado por spin-orbitales los cuales son autofunciones de un operador mono-electrónico $\mathbf{h}$ como se utilizó en el citado ejercicio, es decir que este es una autofunción del Hamiltoniano de partícula independiente con autovalor $\epsilon_i + \epsilon_j + \ldots + \epsilon_k$.

6. Considerar los determinantes de Slater (notación de Dirac)

$$|K>= |\chi_i\chi_j> \quad y \quad |L>= |\chi_k\chi_l>$$

y demostrar que $< K|L >= \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}$. Decir en que casos el "overlap" no será nulo y cual es el significado de este resultado.

7. Dados los orbitales moleculares para la molécula de H_2 por:

$$\chi_1 = \; [2(1 + \mathbf{S}_{12})]^{-1/2} \; (\phi_1 + \phi_2)$$

$$\chi_2 = \; [2(1 - \mathbf{S}_{12})]^{-1/2} \; (\phi_1 - \phi_2)$$

Mostrar que forman un conjunto ortonormal.

8. a) Encontrar las representaciones matriciales de los operadores de spin: $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{S}_z$, $\mathbf{S}_+$ y $\mathbf{S}_-$ en la base $\{|\alpha>, |\beta>\}$.

b) Mostrar la validez de las igualdades:

i. $\mathbf{S}^2 = \; \mathbf{S}_+\mathbf{S}_- \; - \; \mathbf{S}_z \; + \; \mathbf{S}_z^2$ ii. $\mathbf{S}^2 = \; \mathbf{S}_-\mathbf{S}_+ \; + \; \mathbf{S}_z \; + \; \mathbf{S}_z^2$

en esas representaciones.

9. Probar que:

$$\mathbf{S}_z \; |\chi_i\chi_j \ldots \chi_k >= \; \frac{1}{2} \; (N^\alpha - N^\beta) \; |\chi_i\chi_j \ldots \chi_k >$$

Hint: usar la expansión del determinante de Slater y notar que $\mathbf{S}_z$ es invariante ante cualquier permutación de los nombres de los electrones, es decir conmutan con el operador de permutación $\mathbf{P}_n$.

10. Probar que:

$$\mathbf{S}^2 \; |\chi_i\overline{\chi}_i\chi_j\overline{\chi}_j \ldots \chi_k\overline{\chi}_k >= \; 0$$

Hints: a) $\mathbf{S}^2 = \; \mathbf{S}_+\mathbf{S}_- \; - \; \mathbf{S}_z \; + \; \mathbf{S}_z^2$

b) a partir de un resultado anterior solo es suficiente mostrar que $\mathbf{S}_+ \; |\chi_i\overline{\chi}_i\chi_j\overline{\chi}_j \ldots \chi_k\overline{\chi}_k >=$ 0

c) usar la expansión de un determinante de Slater y notar que $\mathbf{S}_+$ conmuta con el operador e permutación.

d) $\mathbf{S}_+|\chi\ \alpha >= \ 0$;

e) finalmente, $\mathbf{S}_+|\chi\ \beta >= \ |\chi\ \alpha >$, pero el determinante se anula porque tiene dos columnas idénticas.

11. Dadas dos funciones de estado espaciales de una partícula $\phi_1(\vec{r})$ y $\phi_2(\vec{r})$ pueden construirse funciones antisimétricas de dos partículas teniendo en cuenta las funciones de spin α y β y que cada función total está factorizada en una parte espacial por otra de spin.

i. Hacer todas las combinaciones posibles;

ii. Para cada combinación observe la simetría de la parte espacial y de spin y relacionela con el valor que surge de aplicarle $\mathbf{S}^2$ y $\mathbf{S}_z$. Son estas últimas, relaciones de autovalores?

iii. Observar si cada una de ellas se puede expresar como un único determinante de Slater.

12. Utilizar $\mathbf{S}^2 = \ \mathbf{S}_-\mathbf{S}_+ \ + \ \mathbf{S}_z \ + \ \mathbf{S}_z^2$ para mostrar que:

i. $|^1\Psi_1^2 >$ es un singlete.

ii. $|^3\Psi_1^2 >, |\Psi_1^{\bar{2}} >$ y $|\Psi_{\bar{1}}^2 >$ son tripletes.

13. Mostrar que $< \Psi_a^r|\mathbf{O}_1|\Psi_b^s >$ vale:

$$\begin{array}{ll}
= \ 0 & si \ \ a \neq b, \ r \neq s \\
= < r|\mathbf{h}|s > & si \ \ a = b, \ r \neq s \\
= \ - < b|\mathbf{h}|a > & si \ \ a \neq b, \ r = s \\
= \ \sum_c^N < c|\mathbf{h}|c > \ - < a|\mathbf{h}|a > \ + < r|\mathbf{h}|r > & si \ \ a = b, \ r = s
\end{array}$$

14. Si $|K >= \ |\chi_1\chi_2\chi_3 >$ es un determinante de Slater, mostrar que $|K >= < 1|\mathbf{h}|1 > + \ < 2|\mathbf{h}|2 > + \ < 3|\mathbf{h}|3 > + \ < 12||12 > + \ < 13||13 > + \ < 23||23 >$.

15. a) Probar las siguientes propiedades de las integrales coulombianas y de intercambio

i. $J_{ii} = K_{ii}$ ii. $J_{ij}^* = J_{ij}$ iii. $J_{ij} = J_{ji}$

iv. $K_{ij}^* = K_{ij}$ v. $K_{ij} = K_{ji}$

b) Mostrar que para orbitales espaciales reales

$K_{ij} = (ij|ij) = (ji|ji) =< ii|jj >=< jj|ii >$

16. Calcular por simple inspección la energía de los estados cuya función de estado es unideterminantal y está dada simbolicamente por:

a) b) c)

d) e) f)

g)

17. Mostrar que:

$$<^1 \Psi_1^2|\mathbf{H}|^1\Psi_1^2>= \ h_{11} + \ h_{22} + \ J_{12} \ + \ K_{12}$$

$$<^3 \Psi_1^2|\mathbf{H}|^3\Psi_1^2>= \ h_{11} + \ h_{22} + \ J_{12} \ - \ K_{12}$$

Notar que la energía del triplete es más baja que la del singlete.