

Estructura de la materia 3

1^{er} Cuatrimestre 2025

Serie 2 Partículas indistinguibles

1. Considere dos conjuntos de K funciones espaciales ortonormales $\{\phi_i(\vec{r})\}_K$ y $\{\chi_i(\vec{r})\}_K$, tales que el primer conjunto no es ortogonal al segundo, $\int d\vec{r} \phi_i(\vec{r}) \cdot \chi_j(\vec{r}) = S_{ij}$, en donde S es la matriz de "overlap". Se arma un nuevo conjunto $\{\psi_i\}_{2K}$ con $2K$ spin-orbitales contruidos por multiplicación de los $\{\phi_i\}$ con la función de spin α , y los $\{\chi_i\}$ con β :

$$\begin{aligned}\psi_{2i-1}(\vec{q}) &= \phi_i(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi_{2i}(\vec{q}) &= \chi_i(\vec{r})\beta(\omega) \\ (i &= 1, 2, \dots, K)\end{aligned}$$

Muestre que $\{\psi_i\}_{2K}$ es un conjunto ortonormal.

2. Considere un estado de N partículas $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)$, donde $\vec{q}_i = (\vec{r}_i, \omega_i)$ es el conjunto de coordenadas espaciales y de spin de la partícula i -ésima. Sea π una permutación de la tira de números $1, 2, \dots, N$, el operador permutación \hat{P}_π se define como

$$\hat{P}_\pi \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = \Psi(\vec{q}_{\pi(1)}, \vec{q}_{\pi(2)}, \dots, \vec{q}_{\pi(N)}).$$

- (a) Se define la paridad de la permutación $\sigma(\pi)$ como el número de transposiciones necesarias para lograr la permutación. Entonces, ¿cuándo vale que

$$\hat{P}_\pi \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = (-1)^{\sigma(\pi)} \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)?$$

- (b) Muestre que el operador de antisimetrización $\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} (-1)^{\sigma(\pi)} \hat{P}_\pi$ satisface que $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ y $\hat{A}^2 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A}$.

- (c) Antisimetrice el producto de Hartree para estados de dos y tres partículas aplicando el operador de antisimetrización, y mediante el determinante de Slater. Una vez antisimetrizados, ¿son autoestados de \hat{P}_π ?

3. Muestre explícitamente que para las funciones de onda de 2 y 3 partículas, tanto para el producto de Hartree (PH) como para el determinante de Slater (DS), vale que:

$$\hat{S}_z |\Psi\rangle^{\text{PH,DS}} = \frac{1}{2} (N_\alpha - N_\beta) |\Psi\rangle^{\text{PH,DS}}$$

donde N_α y N_β representan la cantidad de spines de valor α y β , respectivamente, y \hat{S}_z es la proyección del spin total en el eje \hat{z} .

4. Definimos los operadores de un cuerpo como: $\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{o}(i)$, y los operadores de dos cuerpos como: $\hat{O}_2 = \sum_{i < j}^N \hat{g}(i, j)$.

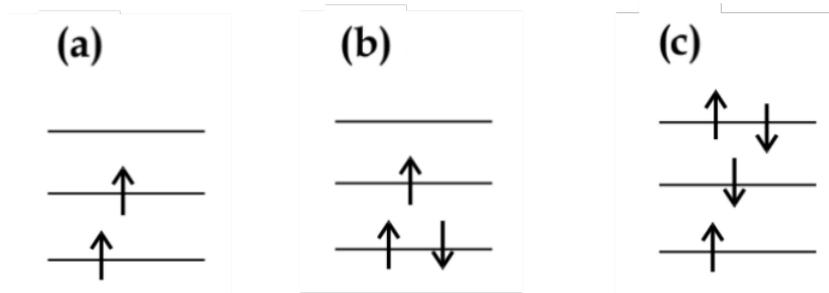
- (a) Pruebe que $[\hat{O}_1, \hat{A}] = 0$ y $[\hat{O}_2, \hat{A}] = 0$, donde \hat{A} es el operador de antisimetrización definido previamente. Para el operador de un cuerpo hágalo explícitamente para estados con dos electrones, y para el caso del operador de dos cuerpos hágalo para un sistema de 3 electrones.
- (b) Convéncese de que los conmutadores anteriores valen para el caso general de N partículas. Con ello, demuestre el ejercicio 3 para el caso general.
5. Dadas dos funciones espaciales $|a\rangle$ y $|b\rangle$, y teniendo en cuenta las funciones de spin, construya todos los determinantes de Slater de dos partículas posibles con la base $\{|a\rangle, |\bar{a}\rangle, |b\rangle, |\bar{b}\rangle\}$.
- (a) Verifique si en todos los casos se puede factorizar la parte espacial de la parte de spin.
- (b) Esquematice los estados con diagramas de niveles, suponiendo que las energías de los estados cumplen que $\epsilon_b > \epsilon_a$.
6. ¿Cuáles son los determinantes de Slater que pueden participar en la función de onda del estado fundamental del carbono? Pruebe con el subespacio generado por los estados $|ab\rangle$, donde $\{a, b = -1, -\bar{1}, 0, \bar{0}, 1, \bar{1}\}$.

Ayuda: comience escribiendo el término espectroscópico correspondiente. Luego, con el valor de J del mismo, vea qué valores de m_J pueden existir. Con ellas, haga una tabla con todas las posibles combinaciones de m_L y m_S y úsela para escribir los determinantes compatibles.

Energía en partículas indistinguibles

7. Considere que $\{\phi_j\}$ es una base de autoestados del Hamiltoniano de una partícula $\hat{h}(1)$ de forma tal que $\hat{h}(1)\phi_i(x_1) = e_i\phi_i(x_1)$.
- (a) Muestre que el producto de Hartree
- $$\Psi^{\text{PH}}(x_1, \dots, x_N) = \phi_i(x_1)\phi_j(x_2)\dots\phi_k(x_N)$$
- es una autofunción del Hamiltoniano $\hat{H} = \sum_{l=1}^N \hat{h}(l)$ con autovalores dados por $E = e_i + e_j + \dots + e_k$.
- (b) Mostrar que el determinante de Slater dado por $\hat{A}\Psi^{\text{PH}}(x_1, \dots, x_N)$ tiene el mismo autovalor. Esto justifica llamar “estados de partícula independiente” a los determinantes de Slater.
8. Escriba el Hamiltoniano de un sistema de dos electrones como la suma de operadores de 1 cuerpo y de 2 cuerpos. Utilizando el estado antisimetrizado de dos partículas, calcule el valor medio de cada contribución del Hamiltoniano, identificando los términos de Coulomb y de intercambio. ¿Qué cambia en el resultado si en lugar de un estado antisimetrizado se utiliza un producto de Hartree?

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



10. Calcule la energía del siguiente estado bideterminantal: $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 3, \bar{3}\rangle + |1, \bar{2}, 3\rangle)$
11. Un átomo de nitrógeno puede tener sus últimos tres electrones en su subcapa $2p$, desapareados o bien solo uno desapareado. Representamos dichos estados como $|-1, 0, 1\rangle$ y $|-1, \bar{1}, 0\rangle$, en donde $\{-1, 0, 1\}$ es el valor de m del orbital.
- (a) Encuentre las energías de los dos estados mencionados.
- (b) ¿Cuál de estos ordenamientos es el de menor energía? Justifique el resultado mediante la regla de Hund.
- (c) Calcule L^2 , S^2 y S_z de estos estados. Considere las siguientes ayudas:

$$J_{11} = J_{1,-1} = J_{-1,-1}, \quad K_{11} = K_{1,-1} = K_{-1,-1}, \quad J_{10} = J_{-10}, \quad K_{10} = K_{-10}$$

Además, para cualquier momento angular \hat{J} (orbital, spin o total) se cumple:

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= \hat{J}_z^2 + \hat{J}_z + \hat{J}_- \hat{J}_+ \\ \hat{J}^2 &= \hat{J}_z^2 - \hat{J}_z + \hat{J}_+ \hat{J}_- \\ \hat{J}_\pm |j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle \end{aligned}$$

12. 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.

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

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

demuestre que el potencial de ionización, es decir, la energía necesaria para este proceso de ionización IP , es

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

14. **Átomo de helio - método variacional.** 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

$$\Phi_{1s^2}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \phi_{1s}(r_1)\phi_{1s}(r_2)\chi_{00}$$

- Escriba explícitamente la expresión de la función de spin χ_{00} .
 - Compare ϕ_{1s} con el estado fundamental del átomo de hidrógeno. ¿Qué representa ζ ?
 - 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 $\zeta \neq Z$?
 - 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.
15. **Átomo de helio - Hartree-Fock.** 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:

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

- Escriba la matriz cuyo determinante es igual a Φ y determine quienes serían los ϕ_i para utilizar en la ecuación de Hartree-Fock.
- 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 - Computacional: 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 anterior?