Estructura de la materia 3
Serie 2 - Átomos
Cátedra: Diego R. Alcoba
2do Cuatrimestre 2025

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:

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

Ayudas:

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

  en particular para un átomo $v(r) = -\frac{Z}{r}$
- $\hat{\bar{L}}_T = \sum_{i=1}^{N} \hat{\bar{L}}_i = \sum_{i=1}^{N} \hat{\bar{r}}_i \times \hat{\bar{p}}_i$, $\hat{\bar{S}}_T = \sum_{i=1}^{N} \hat{\bar{s}}_i$ (operadores de un cuerpo)
- Paridad cumple: $\hat{P}_T = \prod_{i=1}^{N} \hat{P}_i$
- Operador de rotación espacial en z: $U_T^z(\theta) = \exp\left(-i\theta \cdot \hat{L}_{zT}\right) = \prod_{i=1}^{N} U_i^z(\theta)$

2. Si se incorporan las correcciones relativistas de orden más bajo al hamintoniano del átomo de hidrógeno (estructura fina W_f), deben sumarse al hamiltoniano no relativista los términos:

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

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

a) Verifique que con estas correcciones $\left[H, \bar{L}\right] \neq 0$ y $\left[H, \bar{S}\right] \neq 0$ ¿Significa esto que el sistema perdió la invariancia rotacional? ¿Existe, en este caso, algún operador relacionado con las rotaciones que conmute con el hamiltoniano?
b) Analice cuantitativamente la ruptura de la degeneración en el nivel n=2 del átomo. (Si no desea hacer todas las cuentas, el cálculo completo está efectuado en Quantum Mechanics, C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. Laloe)

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 totalmente antisimétricas 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 $\hat{S}_T^2$ entonces necesariamente se tiene un autoestado de $\hat{L}_T^2$ 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 $|s,m\rangle$ 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 el valor medio de la energía:

$\langle s,m|\hat{H}|s,m\rangle = E_S$

es independiente de la proyección m de $\hat{S}_Z$.

Ayudas:

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

6. ¿Qué términos son 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 Manganeso (Mn, Z=25) atómico es magnético?

8. Dados los términos espectrales del Nitrógeno obtenidos en el problema anterior:

a) Halle el estado monodeterminantal de máxima proyección en $\hat{S}_Z$ y $\hat{L}_Z$ correspondiente al subespacio al que pertenece el estado fundamental.

b) Halle el estado monodeterminantal de máxima proyección en $\hat{S}_Z$ y $\hat{L}_Z$ correspondiente al subespacio con término espectral ^2D.

c) Verifique explícitamente que dichos estados son efectivamente autoestados simultáneos de los operadores $\hat{S}^2$ y $\hat{L}^2$.

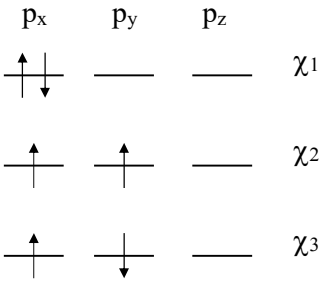
d) Calcule la energía de ambos estados y verifique que se cumple la regla de Hund. (Ayudas:

- 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: $|1\rangle = |R_{21}(r)\cdot Y_{1,1}(\theta,\varphi)\rangle$, $|0\rangle = |R_{21}(r)\cdot Y_{1,0}(\theta,\varphi)\rangle$, $|-1\rangle = |R_{21}(r)\cdot Y_{1,-1}(\theta,\varphi)\rangle$)

9. La configuración electrónica del átomo de carbono es $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, es decir que existe una degeneración en la subcapa p. Se estudiará dicha degeneración.

a) Halle la energía para los tres siguientes estados unideterminantales:



b) Sabiendo que, para orbitales tipo p (ϕ_{P_i} con i = x, y, z) se pueden escribir estados de L^2 bien definido cuya parte espacial es:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\phi_{Px}(1)\phi_{Px}(2) + \phi_{Py}(1)\phi_{Py}(2) + \phi_{Pz}(1)\phi_{Pz}(2)\right) \qquad \textit{donde} \quad L^2\psi_1 = 0$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{Pi}(1)\phi_{Pj}(2) - \phi_{Pj}(1)\phi_{Pi}(2)\right) \qquad \textit{donde} \quad L^2\psi_2 = 1(1+1)\psi_2, \quad \textit{con} \;\; i \neq j$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{Pi}(1)\phi_{Pj}(2) + \phi_{Pj}(1)\phi_{Pi}(2)\right) \qquad \textit{donde} \quad L^2\psi_3 = 2(2+1)\psi_3, \quad \textit{con} \;\; i \neq j$$

y usando los resultados del ítem a), halle la energía para todos los estados posibles en el átomo de carbono.

c) Compare el resultado hallado con la predicción dada por la regla de Hund.

Ayudas:

- Todos los estados de igual L tienen la misma energía.
- $\langle \phi_{Px} | \hat{h} | \phi_{Px} \rangle = \langle \phi_{Py} | \hat{h} | \phi_{Py} \rangle = \langle \phi_{Pz} | \hat{h} | \phi_{Pz} \rangle$
- $\langle \phi_{Px}\phi_{Px} | \phi_{Px}\phi_{Px} \rangle > \langle \phi_{Px}\phi_{Py} | \phi_{Px}\phi_{Py} \rangle > \langle \phi_{Px}\phi_{Py} | \phi_{Py}\phi_{Px} \rangle = \langle \phi_{Px}\phi_{Px} | \phi_{Py}\phi_{Py} \rangle > 0$

10. a) Determine aproximadamente la energía del estado fundamental del átomo de He (mejor dicho, hallar una cota superior a su valor) usando el principio variacional y aproximando la función de onda por dos funciones 1s con una carga nuclear efectiva Z^*.

b) Compare el resultado anterior con el que se obtiene de calcular el valor medio de la energía del estado $|\mathbf{1s\alpha\ 1s\beta}\rangle$ para el átomo de He, usando como función 1s el orbital exacto del átomo He^+.

Comentario: El orbital 1s exacto del átomo hidrogenoide es: $\phi_{1s} = (Z^3/\pi)^{1/2} e^{-Zr}$.

A partir de este orbital, en las pág 366 y siguientes del libro Sakurai (Modern Quantum Mechanics) hay un cálculo explícito de las cantidades *J*, *K*.