

**Estructura de la materia 3**  
**Serie 2- Modelo de partícula independiente**  
**Cátedra Marta Ferraro.**  
**1<sup>er</sup> cuatrimestre de 2006**

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:

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

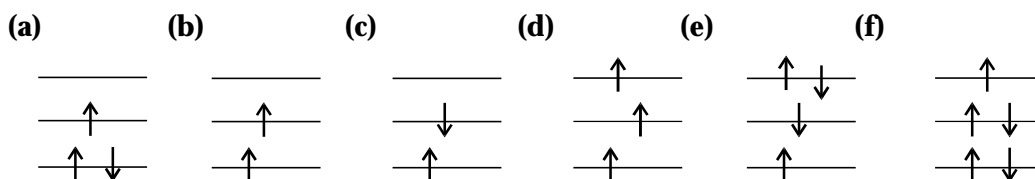
es una autofunción del hamiltoniano  $H = \sum_{l=1}^N h(l)$  con autovalores dados por  $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k$

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  $\Theta_1$ ,

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

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

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

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

$$S^2 |\Psi^- \rangle = 0$$

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

7. Dadas dos funciones espaciales  $\phi_1(\vec{r})$  y  $\phi_2(\vec{r})$ , teniendo en cuenta las funciones de espín  $\alpha$  y  $\beta$  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  $\text{H}_2^+$ , 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:

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

$$\text{donde } S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$$

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

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

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

(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  $\text{H}_2$  (=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  $\phi_1$ ) 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

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

(\*)necesitará evaluar el término de repulsión nuclear