

QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2009-2010. SERIE L04.
MÉTODOS APROXIMADOS Y ÁTOMOS BIELECTRÓNICOS

- Utiliza las funciones siguientes para obtener el mejor valor aproximado de la energía en el estado fundamental del oscilador armónico 1D: (a) $\varphi_1 = (1 + c\xi^2)e^{-\xi^2}$, y (b) $\varphi_2 = e^{-p\xi^2}$, donde c y p son parámetros variacionales. Determina la calidad del resultado comparando energía y función de onda con las de la solución exacta.
- Considera el problema de una partícula en una caja monodimensional de longitud a . Si utilizamos la siguiente función variacional de prueba normalizada: $\varphi(x) = \sqrt{3/a^3} x$ para $x \in [0, a]$, encontramos que *la energía de la función variacional es nula* y, por lo tanto, *menor* que la verdadera energía del estado fundamental. Analiza y discute este fenómeno.
- Utiliza, para el mismo problema anterior, la función variacional $\phi(x) = N \sin^2(\pi x/a)$.
- Suponer que la función variacional de prueba es ortogonal al verdadero estado fundamental del sistema. Demostrar que, en este caso, la integral variacional cumple $W = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \geq E_2$, donde E_2 es la energía del primer estado excitado del sistema.
- Encuentra los valores y vectores propios de las matrices siguientes:

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 1 \\ -1 & 2 & -1 \\ 1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \text{ y } \underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} 3 & 2i \\ -2i & 0 \end{pmatrix} \text{ con } \underline{\underline{S}} = \underline{\underline{1}}, \text{ y } \underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} 7 & 5 \\ 5 & 7 \end{pmatrix} \text{ con } \underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 1 & 1/2 \\ 1/2 & 1 \end{pmatrix}.$$

- Dado un operador hermítico, $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$, y una base de funciones bien comportadas, $\{|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_N\rangle\}$, construye la matriz de $\hat{A}$ en esta base y demuestra que se trata de una matriz hermítica.
- Para el sistema de la partícula en una caja unidimensional de límites $x \in [0, a]$ y paredes de potencial infinitas, se pretende evaluar la calidad variacional de las siguientes bases, usadas para realizar un cálculo variacional lineal: (i) base A = $\{\phi_1\}$, (ii) base B = $\{\phi_1, \phi_2\}$, (iii) base C = $\{\phi_1, \phi_3\}$, (iv) base D = $\{\phi_2, \phi_3\}$ y (v) base E = $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3\}$; siendo $\phi_1 = x(a-x)$, $\phi_2 = x^2(a-x)^2$ y $\phi_3 = x(a-x)(\frac{a}{2}-x)$. Ordena las bases según proporcionen una mejor aproximación a la energía del estado fundamental.
- (La partícula en una botella de cava:) Sea una partícula de masa m sometida a un potencial de la forma siguiente: $V(x) = A \sin(\pi x/a)$ si $x \in [0, a]$ y $V(x) \rightarrow \infty$ si $x < 0$ o $x > a$. Determina la solución aproximada a los primeros estados de este problema utilizando el método de variaciones lineal. Emplea como funciones de base las soluciones del problema de la partícula en la caja 1D: $|n\rangle = \psi_n(x) = \sqrt{2/a} \sin(n\pi x/a)$.
- Generaliza el problema anterior si el potencial es de la forma $V(x) = A \sin(k\pi x/a)$, siendo k un número entero.
- Determina las correcciones a primer orden a la energía y la función del estado fundamental de la partícula en una caja 1D sometida a una perturbación de la forma $V(x) = A \sin(\pi x/a)$.
- La corrección de segundo orden a la energía en el método de perturbaciones viene dada por la siguiente expresión

$$E_n^{(2)} = \sum_{j \neq n} \frac{H_{jn}^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}},$$

donde $H_{jn} = \langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$. ¿Cuánto valdría el cociente $E_1^{(2)}/E_2^{(2)}$ en el caso de un sistema que tuviera tan sólo dos estados?

- Considerar un sistema con dos niveles de energía, E_a y E_b , sometido a una perturbación que sólo introduce una corrección energética de segundo orden. Sea $\Delta E^{(0)} = E_b^{(0)} - E_a^{(0)}$ la separación energética de los niveles sin perturbar, y $\Delta E = E_b - E_a$ la separación tras aplicar la perturbación.

a) Encuentra una expresión que relacione ΔE con $\Delta E^{(0)}$ y $H'_{ab} = \langle a | \hat{H}' | b \rangle$.

b) ¿Cuánto tiene que valer H'_{ab} para que ΔE sea el doble que $\Delta E^{(0)}$?

13. Sea una partícula de masa m sometida a un potencial $V(x, y) = A \sin(\pi x/a) \sin(\pi y/a)$ si $x, y \in [0, a]$ y $V(x, y) \rightarrow \infty$ si $x, y < 0$ o $x, y > a$. Considera este potencial como una perturbación añadida al hamiltoniano de la partícula en una caja cuadrada, y utiliza la teoría de perturbaciones para encontrar: (1) la corrección a primer orden de la energía y función de onda del estado fundamental $|n_x = 1, n_y = 1\rangle$; (2) la corrección a primer orden de la energía y función de onda de los estados $|1, 3\rangle$ y $|3, 1\rangle$, degenerados en el problema no perturbado.
14. Considera una partícula de masa m confinada en una caja $x \in [0, a]$ mediante un potencial de paredes infinitas. Realiza un cálculo de variaciones lineal del estado fundamental utilizando como base las funciones $\phi_1 = x(a - x)$ y $\phi_2 = x(a - x)^2$. Compara los resultados con la solución exacta.
15. Sea una partícula de masa m confinada en una caja cúbica de dimensión a y paredes de potencial infinito. Utiliza `octave` para construir una lista de los 50 primeros niveles de energía y calcula la degeneración para cada nivel. Con un muy poco más de esfuerzo puedes lograr una lista de todos los estados que componen cada uno de estos 50 primeros niveles. Supongamos que un campo eléctrico actúa sobre el sistema, agregando al hamiltoniano una pequeña perturbación de la forma

$$\hat{H}' = \frac{V_0 h^2}{8ma^2} z,$$

¿cómo afecta esta perturbación a los estados del primer nivel con degeneración mayor que uno? ¿Y a los del segundo nivel? ¿Qué pasa con estos mismos niveles si la perturbación es ahora de la forma $\hat{H}' = (V_0 h^2 / 8ma^2)(x + y + z)$?

16. Considera una partícula de masa m confinada en una caja $x \in [0, a]$ mediante un potencial de paredes infinitas. Como otros muchos problemas unidimensionales, existen estados pares e impares que se alternan sucesivamente y se distinguen porque el punto central de la caja carece de o constituye un punto nodal, respectivamente. Una función de la forma

$$\phi_n(x) = N_n x^n (a - x)^n$$

tiene las propiedades requeridas de una función par, mientras que

$$\psi_n(x) = M_n x^n (a/2 - x)^n (a - x)^n$$

se comporta como deben hacerlo las funciones impares. (a) Calcula la norma de ambas familias de funciones. (b) Utiliza el método de variaciones lineal y las funciones ϕ_1 y ϕ_2 para obtener la energía y función de onda aproximadas de dos de los estados del sistema. ¿Cuáles son estos dos estados? (c) ¿Qué pasaría si empleásemos ϕ_1 y ψ_1 en el apartado anterior? (d) Generaliza el tratamiento del apartado (b) construyendo un pequeño código `OCTAVE` que permita un número arbitrario de funciones de base $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots\}$. Examina como cambia la energía y función de onda aproximada de los primeros estados comparadas con las soluciones exactas. (e) Repite el apartado anterior empleando una base arbitraria de funciones $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots\}$.

17. Escribe el hamiltoniano electrónico del átomo de He indicando el significado de cada término. Utiliza unidades SI y unidades atómicas.

18. Sean $|c, k\rangle$ las funciones propias de los operadores compatibles de espín $\hat{s}^2$ y $\hat{s}_z$: $\hat{s}^2 |c, k\rangle = c |c, k\rangle$ y $\hat{s}_z |c, k\rangle = k |c, k\rangle$. Y sean $\hat{s}_+$ y $\hat{s}_-$ los *operadores escalera* definidos por $\hat{s}_\pm = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y$, donde $i = \sqrt{-1}$.

- Comprueba que $\hat{s}_\pm^\dagger = \hat{s}_\mp$, de modo que estos operadores son conjugados el uno del otro.
- Calcula los conmutadores $[\hat{s}_\pm, \hat{s}_\mp]$ y $[\hat{s}_z, \hat{s}_\pm]$.

- Demuestra que $\hat{s}_{\pm} |c, k\rangle$ también es una función propia de $\hat{s}_z$ y determina su valor propio. A partir de aquí comprueba que $\hat{s}_{\pm} |c, k\rangle$ es un múltiplo de la función $|c, k \pm \hbar\rangle$. Es decir: $\hat{s}_{\pm} |c, k\rangle = N_{\pm} |c, k \pm \hbar\rangle$, donde $N_{\pm}$ es una constante.
 - Encuentra una expresión que relacione el producto $\hat{s}_+ \hat{s}_-$ y el $\hat{s}_- \hat{s}_+$ con los operadores $\hat{s}^2$ y $\hat{s}_z$.
 - Sea $|\phi\rangle = \hat{s}_{\pm} |c, k\rangle$. Teniendo en cuenta que $\langle\phi|\phi\rangle \geq 0$ (¿por qué?) demuestra que existe una inequación que relaciona los valores de c y k . A partir de esta inequación demuestra que k está acotado: $k_{\min} \leq k \leq k_{\max}$.
 - Demuestra que $\hat{s}_+ |c, k_{\max}\rangle = 0$ y, equivalentemente, $\hat{s}_- |c, k_{\min}\rangle = 0$. Encuentra las relaciones entre c , $k_{\min}$ y $k_{\max}$ a que esto da lugar.
 - La diferencia entre $k_{\max}$ y $k_{\min}$ debe de ser un número entero de veces $\hbar$. ¿Por qué? A partir de aquí y de las relaciones anteriores encuentra los valores posibles de c y k . Si definimos $c = s(s+1)\hbar^2$ y $k = m_s \hbar$, encuentra los posibles valores de los números cuánticos s y m_s .
 - Determina la constante $N_{\pm}$ que ha aparecido en una ecuación anterior si las funciones $|c, k\rangle$ están normalizadas.
 - Completa, en términos de los nuevos números cuánticos: $\hat{s}_{\pm} |s, m_s\rangle = \dots$
 - ¿Forman las funciones de espín $|s, m_s\rangle$ un conjunto completo ortonormalizado?
 - Sea $s = 1$. Construye y diagonaliza las matrices de $\hat{s}^2$, $\hat{s}_z$, $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_+$ y $\hat{s}_-$. Discute el resultado y repite el proceso para $s = 3/2$ y $s = 2$.
19. Comprueba que las funciones correspondientes al singlete y al triplete de espín de una pareja de electrones son funciones propias del operador $\hat{L}_z = \hat{l}_{z1} + \hat{l}_{z2}$ así como del operador de intercambio entre electrones $\hat{P}_{12}$. Considera el caso de tres electrones. ¿Puedes construir las funciones propias de $\hat{L}_z$ y de $\hat{P}_{12}$, $\hat{P}_{23}$, y $\hat{P}_{31}$?
20. En el tratamiento perturbativo del átomo de He, escribimos el Hamiltoniano como $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$, donde $\hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$ y $\hat{H}_1 = r_{12}^{-1}$. Para la configuración electrónica excitada $1s2s$, considera como funciones de orden cero las partes espaciales de los estados singlete ($\psi_s^{(0)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]$) y triplete ($\psi_t^{(0)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]$) que se obtuvieron a partir de las consideraciones de antisimetría, donde $1s$ y $2s$ son los orbitales correspondientes al He^+ . Estima perturbativamente la energía de ambos estados hasta orden 1, sabiendo que $J_{1s2s} = \langle 1s(1)2s(2) | r_{12}^{-1} | 1s(1)2s(2) \rangle = 17Z/81$ y $K_{1s2s} = \langle 1s(1)2s(2) | r_{12}^{-1} | 2s(1)1s(2) \rangle = 16Z/729$. Estima también la separación entre ambos niveles, $E_s - E_t$, cuyo valor experimental es 0.029 hartree.
21. ¿Por qué un determinante de Slater (detS) es una función que cumple el principio de Pauli? Construye todos los detS posibles para las configuraciones $1s^2$, $1s2s$, y $1s2p$ del átomo de He. Comprueba que estos detS son funciones propias de $\hat{L}_z = \hat{l}_{z1} + \hat{l}_{z2} + \dots$ y de $\hat{S}_z = \hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2} + \dots$, donde $\hat{l}_{zi}$ y $\hat{s}_{zi}$ son las componentes cartesianas z de los operadores de momento angular y de espín, respectivamente, para el electrón i -ésimo.
22. Escribe los 12 detS que aparecen en la configuración $1s2p$ del He.
23. Utilizando orbitales monoeléctricos, ϕ_i , escribe las expresiones generales para las integrales de Coulomb, J_{ij} , y de cambio, K_{ij} .
24. Sea una pareja de electrones situados en una caja 1D de anchura a y con paredes de potencial infinitas fuera de la misma. Construye una función de onda que cumpla con el principio de Pauli para el estado fundamental de este sistema. Si la repulsión electrostática entre los electrones es pequeña, calcula la energía de orden cero y la corrección perturbativa de primer orden a la energía del estado fundamental. Examina del mismo modo los primeros estados excitados. Repítelo para un sistema formado por tres y cuatro electrones.
25. Considera una función de tipo Slater (STO):

$$\chi_{n\zeta}(r) = N_{n\zeta} r^{n-1} e^{-\zeta r}.$$

- a) Normaliza el STO teniendo en cuenta que es una función estrictamente radial.
- b) Calcula el solapamiento $\langle \chi_{n_a \zeta_a} | \chi_{n_b \zeta_b} \rangle$.
- c) Calcula la energía cinética radial y angular: $\langle \chi_{n_a \zeta_a} | -\frac{1}{2} \nabla_r^2 + \frac{l(l+1)}{2r^2} | \chi_{n_b \zeta_b} \rangle$.
- d) Calcula la atracción nuclear: $\langle \chi_{n_a \zeta_a} | -\frac{Z}{r} | \chi_{n_b \zeta_b} \rangle$.
- e) Considera la integral angular de tres armónicos esféricos $\langle Y_{l_a m_a}(\theta, \varphi) | Y_{km} | Y_{l_b m_b} \rangle$, que se anula excepto cuando se cumplen las siguientes condiciones:

- $-m_a + m + m_b = 0$,
- $k + l_a + l_b$ es par,
- $|l_a - l_b| \leq k \leq (l_a + l_b)$.

Determina qué integrales son diferentes de cero si $l_a = l_b = 0$, $l_a = l_b = 1$, ... Puedes calcular estas integrales no nulas utilizando la expresión explícita de los armónicos esféricos involucrados.

- f) Haciendo uso del desarrollo de Laplace del operador ¹

$$r_{12}^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} Y_{km}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{km}(\theta_2, \phi_2)$$

donde $r_{<} = \min(r_1, r_2)$ y $r_{>} = \max(r_1, r_2)$, expresa las integrales de coulomb, J_{ij} , y cambio, K_{ij} , en términos de las integrales entre armónicos esféricos del apartado anterior y de las integrales radiales $R^K(a, b, c, d) = \langle \chi_{n_a \zeta_a}(r_1) \chi_{n_b \zeta_b}(r_2) | r_{<}^K / r_{>}^{K+1} | \chi_{n_c \zeta_c}(r_1) \chi_{n_d \zeta_d}(r_2) \rangle$. Calcula, en particular, $J(1s, 1s)$, $J(1s, 1s')$, y $K(1s, 1s')$.

26. Determina la energía del estado fundamental del átomo de He en la aproximación *unrestricted* de Eckart, es decir, permitiendo que la función radial del espinorbital α y β esté descrita por una función de Slater (STO) diferente.

¹Véase, por ejemplo, Eyring, Walter y Kimball, *Quantum Chemistry*, pags. 369–371.