

QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2009-2010. SERIE L05.
ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS

1. Calcula los conmutadores $[\hat{l}_{z1}, r_{12}^{-1}]$, $[\hat{l}_{z1} + \hat{l}_{z2}, r_{12}^{-1}]$ y $[\hat{l}_1^2, r_{12}^{-1}]$.
2. El Hamiltoniano de un átomo de N electrones tiene la forma $\hat{H} = \hat{h} + \hat{G}$, donde las componentes mono y bielectrónicas son

$$\hat{h} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Z(e')^2}{r_i} \right\} \quad \text{y} \quad \hat{G} = \sum_{i>j}^N \frac{(e')^2}{r_{ij}}.$$

Calcula los conmutadores de $\hat{H}$ con los operadores de momento angular $\hat{l}_{zi}$, $\hat{L}_z$, $\hat{L}^2$, $\hat{S}_z$ y $\hat{S}^2$.

3. Utiliza espinorbitales hidrogenoides para construir una descripción mínima del estado fundamental del átomo de Be mediante determinantes de Slater.
4. Repite el mismo trabajo para el estado fundamental del átomo de Li.
5. Considera los siguientes detS de un átomo de tres electrones: $\Phi = |a(1)b(2)c(3)|$, $\Phi'_a = |a'(1)b(2)c(3)|$ y $\Phi''_{ab} = |a'(1)b'(2)c(3)|$. Calcula explícitamente las integrales de los operadores mono y bielectrónicos, $\hat{h}$ y $\hat{G}$, y comprueba que se cumplen las reglas de Slater. **Nota:** a , b y c son espinorbitales ortonormales.
6. Obtén los términos de Russell-Saunders de la configuración np^3 . Describe el modo en que podrías calcular la energía de cada uno de los términos y llévalo a cabo haciendo uso de las reglas de Slater y de la conservación de la traza en las transformaciones de semejanza.
7. Utiliza las reglas de llenado (*aufbau*) y de Hund para pronosticar los estados fundamentales de los átomos H–Ne, sus cationes monopositivos, y sus aniones mononegativos. Compara tu pronóstico con los estados fundamentales conocidos de estas especies.
8. Compara los términos que aparecen en las configuraciones $1s^2$ y $1s2s$. Haz lo mismo para las configuraciones $2p^2$ y $2p3p$.
9. Partiendo de los términos RS de las configuraciones s^1 y p^x ($x : 1, 2, 3$) encuentra los términos de las configuraciones $s^1 p^x$ y $np^x n' p^y$.
10. Considera la configuración electrónica $1s2p3d$. Encuentra sus términos y degeneraciones, y comprueba que la suma del número de estados de los distintos términos coincide con el número total de estados de la configuración.
11. Repite lo mismo para las configuraciones $1s^2 2s^2 2p^2$ y $1s^2 2s^2 2p^4$.
12. La lista siguiente contiene todos los términos, salvo uno, de la configuración electrónica d^3 : 4F , 4P , 2H , 2G , 2F , 2D y 2P .
 - a) ¿Cuál es el término que falta?
 - b) Explica por qué el término de mayor multiplicidad no tiene el valor de L mayor. Escribe un detS para un estado de éste término.
 - c) Explica por qué el término de mayor L no tiene la máxima multiplicidad. Escribe un detS para un estado de éste término.
 - d) Utiliza las reglas de Hund para pronosticar el término de menor energía.
13. La energía fundamental de una capa cerrada en la aproximación orbital se puede escribir como:

$$E = 2 \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}).$$

Utiliza esta expresión para determinar la energía del estado fundamental del He y compárala con el resultado obtenido en el capítulo anterior. Repítelo para los átomos de Be y Ne.

14. T. Koga y colaboradores [Phys. Rev. A. **47** (1993) 4510-4512, <http://www.unb.ca/fredericton/science/chem/ajit/stf/rcrneut.zip>] proporcionan funciones Hartree-Fock para los estados fundamentales de los elementos He–Xe, basadas en un conjunto optimizado de funciones de tipo Slater (STO). Por ejemplo, en el caso del carbono (configuración $1s^2 2s^2 2p^2 -^3 P$) su descripción es:

n	ζ	$c(1s)$	$c(2s)$	n	ζ	$c(2p)$
2	19.157968	0.00050743	-0.00012977	3	5.799366	-0.01302899
1	9.043167	0.27900239	0.01202739	2	4.034954	0.05582943
2	7.396071	0.18655783	0.03251235	2	2.293102	0.25513752
1	4.918512	0.58513237	-0.21911910	2	1.435990	0.43274907
1	3.298465	-0.03862674	-0.35310878	2	1.019539	0.33947347
1	2.799426	0.02127933	-0.09144317			
1	1.183798	0.00045710	1.28741814			

donde n y ζ representan los parámetros de los STO normalizados, $\chi_{n,\zeta}(r)$, mientras que los coeficientes describen cada orbital como combinación lineal de estos STOs. Las energías orbitales son $-11,32551854$ ($1s$), $-0,70562716$ ($2s$), y $-0,43334039$ hartree ($2p$), y la energía total del átomo es de $-37,83786278$ hartree.

- Comprueba que la suma de las energías orbitales no da lugar a la energía total. ¿Por qué?
 - Dibuja las funciones radiales de los orbitales $1s$, $2s$ y $2p$.
 - Calcula los valores esperados de r , r^2 , la desviación típica de r , la energía cinética y la atracción nuclear para cada uno de los orbitales.
 - Parte la energía total del átomo en contribuciones de la energía cinética, la atracción nuclear, y la repulsión interelectrónica.
 - Calcula y dibuja la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ del átomo.
15. Obtén los conmutadores de $\hat{H}_{so} \approx \zeta_{LS} \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$ con $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$. Comprueba que $2\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} = \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2$ y utiliza esta expresión para determinar la forma que tiene la energía espín-órbita de un término $^{2S+1}L_J$.
16. Busca en http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd los niveles de menor energía del átomo neutro de Li y empléalos para encontrar transiciones electrónicas que puedan caer en la región del visible (aproximadamente $14-23 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) y cumplan las reglas de selección $\Delta S = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ y $\Delta L = 0, \pm 1$. Trata de interpretar con estos datos el espectro que encontrarás en <http://spiff.rit.edu/classes/phys314/lectures/bohrprob/spectra/>.
17. Para la configuración $ns^1 np^1$, obtener los posibles valores de J (número cuántico angular electrónico total) de las dos maneras siguientes, y comprueba que ambas son equivalentes: (a) Obtener el término ^{2S+1}L de Russell-Saunders y acoplar $L \otimes S$; y (b) acoplar los $l_i \otimes s_i$ de cada electrón y después acoplar los $j_1 \otimes j_2$ de ambos electrones. La generalización de ambos procedimientos a un átomo cualquiera recibe el nombre de *acoplamiento LS* y *acoplamiento jj*, respectivamente.