

Serie 1 - Sistemas de partículas indistinguibles

Práctica de Estructura de la Materia 3

Departamento de Física FCEyN - UBA

1. Funciones de onda de varias partículas.

Supongamos que tenemos una base de funciones, ortonormales, $\{\phi(\bar{x})\}$, donde \bar{x} son todas las coordenadas que describen a una partícula.

La función de onda que describe N electrones es un determinante de Slater $|DS\rangle$, que viene de la antisimetrización de un producto de Hartree $|HP\rangle$.

$$|DS\rangle = \hat{A}|HP\rangle$$

Algo importante sobre los productos de Hartree versus los determinantes, es que en un determinante se pierde la descripción de cada electrón en particular. Tomemos por ejemplo el caso de dos partículas

$$|\Psi(e_1, e_2)\rangle^{(HP)} = \phi_a(e_1) \cdot \phi_b(e_2),$$

En este caso sabemos que estado tiene cada electrón. Pero, en un determinante de Slater esto no es así:

$$|\Psi(e_1, e_2)\rangle^{(DS)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_a(e_1) \cdot \phi_b(e_2) - \phi_b(e_1) \cdot \phi_a(e_2) \right)$$

2. Operadores de un cuerpo.

... o mejor dicho, operadores que viven en el espacio de estados de una partícula. Estos son operadores que operan sobre las coordenadas, generalizadas, de una sola partícula, por ejemplo la energía cinética, que depende solo de las coordenadas de cada partícula; o la energía potencial con un núcleo. Esquemáticamente escribimos: $\hat{h}(e_k)$. En el espacio generado por la base $\{\phi_a(e_k)\}$, tendremos $\hat{h}(e_k)\phi_a(e_k)$, que es un nuevo estado. Por definición, el operador $\hat{h}(e_k)$ actúa sobre las coordenadas de la partícula k-esima; de este modo resulta: $\hat{h}(e_k)\phi_a(e_m) = 0$. Por último, si la base $\{\phi_a(e_k)\}$ diagonaliza $\hat{h}(e_k)$, tendremos que:

$$\hat{h}(e_k)\phi_a(e_k) = \epsilon_a\phi_a(e_k)$$

La pregunta ahora es, como extender la definición de un operador que actúa en el espacio de estados de una partícula, a un sistema que tiene N partículas. Por ejemplo, el operador energía cinética de un sistema de N partículas. Esta generalización es:

$$\hat{O}_1 = \sum_i^{\text{todos}} \hat{o}_1(e_i) = \hat{o}_1(e_1) \oplus \dots \hat{o}_1(e_K) \dots \oplus \hat{o}_1(e_N)$$

Hay que tener en cuenta que cada término de la suma de arriba es en realidad un operador que debe actuar en el espacio de estados de N partículas. Entonces,

$$\hat{o}_1(e_K) = \hat{\mathbf{1}}(e_1) \otimes \hat{\mathbf{1}}(e_2) \dots \otimes \hat{o}(e_K) \dots \otimes \hat{\mathbf{1}}(e_N) = \prod_{i \neq K}^{N-1} \hat{\mathbf{1}}(e_i) \hat{o}(e_K)$$

Veamos ahora cómo opera un 'operador de un cuerpo', \hat{O}_1 , sobre un estado de N partículas. Dicho estado, para electrones, es un determinante de Slater; o, pensado desde los productos de Hartree, una combinación lineal de productos de Hartree ($|DS \rangle = \hat{A}|HP \rangle$). Para fijar ideas pensemos en 2 partículas; y apliquemos un operador de un cuerpo (\hat{O}_1) a un estado de dos partículas

$$\hat{O}_1(e_1, e_2) = \hat{o}(e_1) \otimes \hat{\mathbf{1}}(e_2) + \hat{\mathbf{1}}(e_1) \otimes \hat{o}(e_2)$$

Hay un ejercicio (**serie 1 ej. 5**) que pide demostrar $[\hat{A}, \hat{O}_1] = 0$. Con este resultado podemos aplicar \hat{O}_1 a un producto de Hartree pues el resultado sera el mismo que hacerlo sobre un determinante de Slater, evitándonos evaluar los $N!$ términos del determinante de Slater.

$$\hat{O}_1 |DS \rangle = \hat{O}_1 \hat{A} |HP \rangle = \hat{A} \boxed{\hat{O}_1 |HP \rangle}$$

Para el caso de dos electrones, $|HP \rangle = \phi_a(e_1)\phi_b(e_2)$. Veamos ahora como aplica \hat{O}_1 en $|HP \rangle$

$$\begin{aligned} \hat{O}_1(e_1, e_2) |\phi_a(e_1)\phi_b(e_2) \rangle^{(HP)} &= \\ &= \left(\hat{o}(e_1) \otimes \hat{\mathbf{1}}(e_2) + \hat{\mathbf{1}}(e_1) \otimes \hat{o}(e_2) \right) |\phi_a(e_1)\phi_b(e_2) \rangle^{(HP)} \\ &= \hat{o}(e_1)\phi_a(e_1) \otimes \hat{\mathbf{1}}(e_2)\phi_b(e_2) + \hat{\mathbf{1}}(e_1)\phi_a(e_1) \otimes \hat{o}(e_2)\phi_b(e_2) \end{aligned}$$

En resumen

$$\hat{O}_1(e_1, e_2) |\phi_a(e_1)\phi_b(e_2) \rangle^{(HP)} = \left(\hat{o}(e_1)\phi_a(e_1) \right) \phi_b(e_2) + \phi_a(e_1) \left(\hat{o}(e_2)\phi_b(e_2) \right)$$

Por supuesto si además la base $\{\phi_i\}$ son autofunciones del operador \hat{o} tenemos que:

$$\hat{O}_1(e_1, e_2) |\phi_a(e_1)\phi_b(e_2) \rangle^{(HP)} = \epsilon_a \phi_a(e_1)\phi_b(e_2) + \phi_a(e_1)\epsilon_b \phi_b(e_2) = (\epsilon_a + \epsilon_b) |HP \rangle$$

3. Elementos de matriz de un operador en la base de determinantes

3.1. Producto interno entre determinantes $\langle K|L \rangle$

Dada una base ortonormal de $(K > N)$ spin orbitales: $\{\chi_i\}_K$; y dos estados formados por productos de Hartree de N partículas:

$$\begin{aligned} |HP^1 \rangle &= |\chi_i(1)\chi_j(2) \dots \chi_n(N) \rangle \\ |HP^2 \rangle &= |\chi_a(1)\chi_b(2) \dots \chi_z(N) \rangle \end{aligned}$$

Entonces el producto interno $\langle HP^1|HP^2 \rangle$ es la integral sobre el espacio de coordenadas de todas las partículas 1, 2, 3.. N :

$$\begin{aligned} \langle HP^1|HP^2 \rangle &= \int \chi_i^*(1)\chi_j^*(2) \dots \chi_n^*(N) \cdot \chi_a(1)\chi_b(2) \dots \chi_z(N) d_1 \cdot d_2 \dots d_N \\ &= \int \chi_i^*(1)\chi_a(1)d_1 \cdot \int \chi_j^*(2)\chi_b(2)d_2 \dots \int \chi_k^*(N)\chi_z(N)d_N \\ &= \delta_{ia} \cdot \delta_{jb} \dots \delta_{kz} \end{aligned}$$

En resumen, dado que la base $\{\chi_i\}$ es ortonormal, el producto interno de dos productos de Hartree es cero a menos que sean el mismo. Para dos determinantes, hay que recordar: $|DS \rangle = \hat{A}|HP \rangle$.

Entonces, $\langle DS^1|DS^2 \rangle = \langle HP^1|HP^2 \rangle = \text{"}\delta_{1,2}\text{"}$,

(verlo) usamos que $\hat{A}^\dagger \hat{A} = \hat{A}^2 = \hat{A}$, no puse los $N!$. $\langle DS^1|DS^2 \rangle = \langle HP^1|A^\dagger A|HP^2 \rangle = \langle HP^1|A|HP^2 \rangle = \langle HP^1|DS^2 \rangle = \delta_{ia} \cdot \delta_{jb} \dots \delta_{kz}$.

Un solo detalle, tener en cuenta que los determinantes deben estar en máxima proyección.

3.2. Elementos de matriz de un operador de un cuerpo. $\langle DS^1|\hat{O}_1|DS^2 \rangle$

ahora empieza ...