Estructura de la materia 3
Serie 1 – Sistemas de partículas indistinguibles
Mónica Pickholz.
Primer cuatrimestre de 2022

1. Sea una base no ortogonal $\{|\chi_i\rangle\}$ del espacio de estados de un sistema físico y $\langle\chi_i|\chi_j\rangle = S_{ij}$, el elemento *ij* de la matriz de "overlap" **S** entre dichos estados.
   1.1. Proponga formas de obtener una base ortonormal que genere el mismo espacio vectorial que la original.
   1.2. Verifique que la ortogonalización simétrica $|\chi_j'\rangle = \sum_i (\mathbf{S}^{-1/2})_{ij} |\chi_i\rangle$ es una posibilidad para contestar 1.1.
   1.3. Construya el proyector ortogonal **P** sobre el subespacio generado por un subconjunto $\{|\chi_i\rangle, \ldots, |\chi_N\rangle\}$ de funciones de la base. ¿Qué condiciones debe satisfacer?
   1.4. Verifique que $0 \le \langle\Psi|\mathbf{P}|\Psi\rangle \le 1 \quad \forall\Psi$.

2. Dado un operador **F**, compare las representaciones matriciales $F_{ij} = \langle\chi_i|\mathbf{F}|\chi_j\rangle$ y $\{f_{ij}\}$ tal que $\mathbf{F}|\chi_j\rangle = \sum_i f_{ij}|\chi_i\rangle$.
   2.1. ¿Cómo se relacionan ambas matrices?
   2.2. ¿En qué casos coinciden?

3. Dado un conjunto de K funciones espaciales ortonormales $\{\phi_i^\alpha(\vec{r})\}$ y otro conjunto de K funciones espaciales ortonormales $\{\phi_i^\beta(\vec{r})\}$, tales que el primer conjunto no es ortogonal al segundo: $\int d\vec{r}\ \phi_i^\alpha(\vec{r})^* \phi_i^\beta(\vec{r}) = S_{ij}$ donde *S* es la matriz de "overlap" (o solapamiento). Muestre que el conjunto $\{\phi_i\}$ de los 2K espín-orbitales construidos por multiplicación de los ϕ_i^α por la función de espín α y los ϕ_i^β por la función β de la forma:

$$\chi_{2i-1}(\vec{x}) = \phi_i^\alpha(\vec{r})\alpha(\omega)\,;\ \chi_{2i}(\vec{x}) = \phi_i^\beta(\vec{r})\beta(\omega)\ \ (\text{i}=1,2,\ldots\ldots\ldots,\text{K})$$

es un conjunto ortonormal

4. Se pide:
   4.1 Demostrar que el operador permutación **P** es unitario.
   4.2 Demostrar que el operador de antisimetrización $\mathbf{A} = (\sqrt{N!})^{-1}\sum(-1)^p\mathbf{P}$ satisface $\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}$ y $\mathbf{A}^2 = \sqrt{N!}\mathbf{A}$.
   4.3 Mostrar que dada una base ortonormal de funciones de una partícula para una sistema de *N* fermiones, $\{\chi_i\}$, el conjunto $\{A|\chi_{i1}(1), \ldots, \chi_{iN}(N)\rangle_{PH}\}$ es una base ortonormal.
   4.4 Si la base de funciones de una partícula tiene *K* elementos, ¿cuántos elementos tiene el conjunto $\{A|\chi_{i1}, \ldots, \chi_{iN}\rangle_{PH}\}$ (es decir, cuál se su dimensión)?
   4.5 Observe que mientras en un producto de Hartree, $|\chi_{i1}, \ldots, \chi_{iN}\rangle_{PH} \doteq |\chi_{i1}\rangle \cdot \ldots \cdot |\chi_{iN}\rangle$, cada índice se puede pensar que identifica unívocamente a cada partícula, en cambio en un determinante de Slater, $|\chi_{i1}, \ldots, \chi_{iN}\rangle \doteq A|\chi_{i1}, \ldots, \chi_{iN}\rangle_{PH}$, dicha interpretación se pierde por completo.

5. Definiendo los operadores de un cuerpo como:

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^{N} \hat{o}(i)$$

y los operadores de dos cuerpos como:

$$\hat{O}_2 = \sum_{i<j}^{N} \hat{g}(i,j)$$

Pruebe los siguientes conmutadores: $\left[\hat{O}_1, A\right] = 0$ y $\left[\hat{O}_2, A\right] = 0$

6. Dado $\left|\chi_i,....,\chi_n\right\rangle = A\left|\chi_i,....,\chi_n\right\rangle_{PH} = A\left|\chi_i\right\rangle \cdot .... \cdot \left|\chi_n\right\rangle$ y recordando la definición de un operador de un cuerpo :

$$\hat{O}_1 = \sum_{p=1}^{N} \hat{o}(p)$$

a) Demuestre:

$$\hat{O}_1\left|\chi_i,....,\chi_n\right\rangle = \left|\hat{o}\chi_i,....,\chi_n\right\rangle + ... + \left|\chi_i,....,\hat{o}\chi_k,....,\chi_n\right\rangle + ... + \left|\chi_i....,\hat{o}\chi_n\right\rangle$$

<u>Ayuda</u>: Tenga en cuenta el ejercicio anterior.

b) Suponiendo que el conjunto de espín-orbitales $\{\chi_m\}$ conforma una base ortonormal de del espacio de una partícula, halle los elementos de matriz del operador $\hat{O}_1$ entre determinantes de Slater.

c) Halle la expresión general para la aplicación de dos operadores de un cuerpo sobre un determinante de Slater , es decir, calcule: $\hat{O}_1 \hat{W}_1\left|\chi_i,....,\chi_n\right\rangle$

<u>Ayuda</u>: note se obtienen términos del tipo $\left|\chi_i,..,\hat{w}\chi_j,..,\hat{o}\chi_k,..,\chi_n\right\rangle$ y también otros del tipo $\left|\chi_i,..,..,\hat{o}\hat{w}\chi_k,..,\chi_n\right\rangle$

7. Pruebe que para el estado de partícula independiente antisimetrizado representado por el determinante de Slater $\left|\chi_i\chi_j......\chi_k\right\rangle$, se tiene:

$$\hat{S}_z\left|\chi_i\chi_j......\chi_k\right\rangle = \tfrac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta)\left|\chi_i\chi_j......\chi_k\right\rangle = M_s\left|\chi_i\chi_j......\chi_k\right\rangle$$

donde se ha supuesto que $\chi_m = \phi_m(\mathbf{r})\boldsymbol{\alpha}$ o bien $\chi_m = \phi_m(\mathbf{r})\boldsymbol{\beta}$.

Ayuda: recuerde que $\left[\hat{S}_z, A\right] = 0$.

8. Dadas dos funciones espaciales $\phi_a(\vec{r})$ y $\phi_b(\vec{r})$, teniendo en cuenta las funciones de espín $\boldsymbol{\alpha}$ y $\boldsymbol{\beta}$ pueden construirse funciones antisimétricas de dos partículas donde queden factorizadas la parte espacial y la de espín.

8.1 Haga todas las combinaciones posibles.

8.2 Relacione la simetría de intercambio de la parte espacial y de espín con los autovalores de $\hat{S}^2$ y de $\hat{S}_z$ del estado correspondiente.

8.3 Analice si puede expresar a cada una de ellas como un único determinante de Slater.

8.4 En general, ¿Es posible reducir cualquier función de N fermiones a un único determinante de Slater?

<u>Ayudas:</u>

Para $\vec{\mathbf{S}}$ un operador de impulso angular vale:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}^+\hat{S}^- - \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 = \hat{S}^-\hat{S}^+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2$$

$$\vec{\hat{S}}_1.\vec{\hat{S}}_2 = \frac{1}{2}\left\{\hat{S}_1^-\hat{S}_2^+ + \hat{S}_1^+\hat{S}_2^-\right\} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}$$

Para $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$ se tiene

$$\left(\vec{S}_1 + \vec{S}_2\right)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1\hat{S}_2 = \frac{3}{2} + \hat{S}_1^-\hat{S}_2^+ + \hat{S}_1^+\hat{S}_2^- + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}$$

9. Pruebe que $\hat{S}^2\left|\chi_i\bar{\chi}_i\chi_j\bar{\chi}_j......\chi_k\bar{\chi}_k\right\rangle = 0$

Pruebe además que ésta es la única forma de tener un autoestado de $\hat{S}^2$ con autovalor cero para un estado monodeterminantal.

Ayudas:

- Usar $\hat{S}_+$ y $\hat{S}_-$.
- Por simplicidad suponga que $\chi_m = \phi_m(\mathbf{r})\boldsymbol{\alpha}$ o bien $\chi_m = \phi_m(\mathbf{r})\boldsymbol{\beta}$.

10. Muestre

a) que si $\{\chi_j\}$ son tales que $\hat{h}(1)\chi_i(x_1) = e_i\chi_i(x_1)$, el producto de Hartree:

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

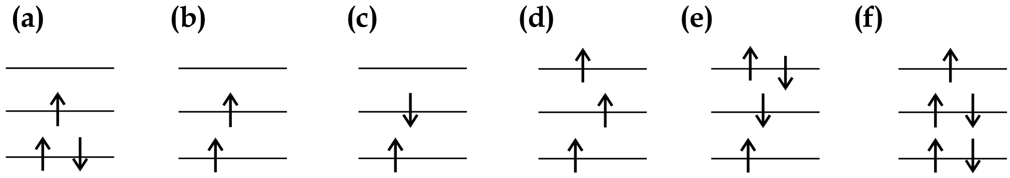
es una autofunción del hamiltoniano $\hat{H} = \sum_{l=1}^{N}\hat{h}(l)$ con autovalores dados por $E = e_i + e_j + ... + e_k$

b) que el determinante de Slater dado por $A\Psi^{PH}(x_1,......., x_N) = A\chi_i(x_1)\chi_j(x_2).........\chi_k(x_N)$ tiene el mismo autovalor (Esto justifica llamar "estados de partícula independiente" a los determinantes de Slater.)

11. Muestre que para un operador de un cuerpo $\hat{\Theta}_1$,

$$\left\langle\Psi_a^r\left|\hat{\Theta}_1\right|\Psi_b^s\right\rangle \begin{cases} = 0 & \text{si } a \neq b, r \neq s \\ = \left\langle r\left|\hat{h}\right|s\right\rangle & \text{si } a = b, r \neq s \\ = -\left\langle b\left|\hat{h}\right|a\right\rangle & \text{si } a \neq b, r = s \\ = \sum_{c(ocu)}^{N}\left\langle c\left|\hat{h}\right|c\right\rangle - \left\langle a\left|\hat{h}\right|a\right\rangle + \left\langle r\left|\hat{h}\right|r\right\rangle & \text{si } a = b, r = s \end{cases}$$

12. Calcule, por simple inspección, la energía de los siguientes estados cuya función de onda es unideterminantal:



13. En forma similar a lo hecho en el problema 11 pero para operadores de 2 cuerpos Θ_2, calcule los elementos de matriz $\left\langle \Psi_{ab}^{rs} \middle| \hat{\Theta}_2 \middle| \Psi_{cd}^{tu} \right\rangle$ para las distintas combinaciones de orbitales a, b, c, d y r, s, t, u.

14. Calcule la energía del siguiente estado bideterminantal: $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|1,3,\bar{3}\right\rangle + \left|1,\bar{2},3\right\rangle \right)$

15. Para el hamiltoniano (independiente de los espines electrónicos)

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \qquad \hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^{\,2} + V(\vec{r}_i)$$

a) Calcule $E = \left\langle \hat{H} \right\rangle$ para cada uno de los estados del problema 8.

b*) Analice el signo de las integrales de Coulomb y de intercambio.
Ayuda: Para probar que la integral de intercambio es real y mayor que cero, construya una "densidad auxiliar" dada por $\rho_{aux} = \phi_1^*(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r})$ (note que puede ser compleja) y haga la analogía con la demostración de que la energía de un campo electrostático es mayor que cero.

c) ¿Cuál es el estado de menor energía?

d) ¿Qué pasa con el estado triplete si $\phi_2(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r})$?