Estructura 3
Determinantes de Slater

2do Cuatrimestre 2022

Rodríguez, María Belén

El objetivo es construir funciones de onda antisimétricas a partir de los spin-orbitales. Comenzaremos siguiendo las consignas propuestas en el ejercicio 10 de la guía y encontraremos todos los determinantes de Slater posibles. Luego, hallaremos las funciones antisimétricas combinando explícitamente las funciones de onda con simetría definida para la parte de spin y para la parte espacial.

Recordemos que si el Hamiltoniano no depende del spin (hay casos en que sí depende, claro está, por ejemplo al considerar efectos relativistas), es posible construirse autoestados del Hamiltoniano que tengan el spin bien definido.

Ejercicio

Dadas dos funciones espaciales $|a\rangle$ y $|b\rangle$, y teniendo en cuenta las funciones de spin, construya todos los determinantes de Slater de dos partículas posibles con la base $\{|a\rangle, |\bar{a}\rangle, |b\rangle, |\bar{b}\rangle\}$

1. Verifique si en todos los casos se puede factorizar la parte espacial de la parte de spin.

2. Esquematice los estados con diagramas de niveles, suponiendo que las energías de los estados cumplen que $\epsilon_b > \epsilon_a$.

Resolución

El ejercicio nos pide encontrar todos los determinantes de Slater que se pueden formar con la base $\{|a\rangle, |\bar{a}\rangle, |b\rangle, |\bar{b}\rangle\}$. Para esto, utilizaremos el operador de antisimetrización $\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_\pi (-1)^\pi \hat{P}_\pi$.

Determinantes de Slater

Dada una base en el espacio de una partícula, se puede armar una base en el espacio de N partículas. A los elementos que forman la base de una partícula (ortogonal) se les llama *spin-orbitales* ya que describen el estado espacial y de spin de un electrón. Tienen definida la parte espacial y de spin de la partícula.

El espacio de N partículas se desarrolla en una base formada por el producto tensorial de estos elementos antisimetrizados. Si se tienen k partes espaciales que admiten spin up α y down β (doble ocupación), se tienen 2k spin-orbitales. La cantidad de determinantes es entonces $\binom{2k}{k}$.

En este ejercicio, tenemos 2 orbitales espaciales ϕ_a, ϕ_b (4 spin-orbitales), por lo tanto la cantidad de determinantes que podemos armarnos es $\binom{4}{2} = 6$.

Los spin-orbitales son

$$
\begin{aligned}
\chi_1(\vec{r},\omega) &= \phi_a(\vec{r})\alpha(\omega) \equiv |a\rangle \\
\chi_2(\vec{r},\omega) &= \phi_a(\vec{r})\beta(\omega) \equiv |\bar{a}\rangle \\
\chi_3(\vec{r},\omega) &= \phi_b(\vec{r})\alpha(\omega) \equiv |b\rangle \\
\chi_4(\vec{r},\omega) &= \phi_b(\vec{r})\beta(\omega) \equiv |\bar{b}\rangle
\end{aligned}
\tag{0.1}
$$

Los determinantes de Slater para las dos partículas

$$
|a\bar{a}\rangle_{\text{DS}} \quad |ab\rangle_{\text{DS}} \quad |a\bar{b}\rangle_{\text{DS}} \quad |\bar{a}\bar{b}\rangle_{\text{DS}} \quad |\bar{a}b\rangle_{\text{DS}} \quad |b\bar{b}\rangle_{\text{DS}}
$$

donde

$$
\begin{aligned}
|a\bar{a}\rangle_{\text{DS}} &= A\,|a\bar{a}\rangle_{\text{PH}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{\pi}(-1)^{\pi}\hat{P}_{\pi}\,|a\bar{a}\rangle_{\text{PH}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|a\bar{a}\rangle_{\text{PH}} - |\bar{a}a\rangle_{\text{PH}}\right) \\
|ab\rangle_{\text{DS}} &= A\,|ab\rangle_{\text{PH}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{\pi}(-1)^{\pi}\hat{P}_{\pi}\,|ab\rangle_{\text{PH}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|ab\rangle_{\text{PH}} - |ba\rangle_{\text{PH}}\right) \\
|a\bar{b}\rangle_{\text{DS}} &= A\,|a\bar{b}\rangle_{\text{PH}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{\pi}(-1)^{\pi}\hat{P}_{\pi}\,|a\bar{b}\rangle_{\text{PH}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|a\bar{b}\rangle_{\text{PH}} - |\bar{b}a\rangle_{\text{PH}}\right) \\
|\bar{a}\bar{b}\rangle_{\text{DS}} &= A\,|\bar{a}\bar{b}\rangle_{\text{PH}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{\pi}(-1)^{\pi}\hat{P}_{\pi}\,|\bar{a}\bar{b}\rangle_{\text{PH}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\bar{a}\bar{b}\rangle_{\text{PH}} - |\bar{b}\bar{a}\rangle_{\text{PH}}\right) \\
|\bar{a}b\rangle_{\text{DS}} &= A\,|\bar{a}b\rangle_{\text{PH}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{\pi}(-1)^{\pi}\hat{P}_{\pi}\,|\bar{a}b\rangle_{\text{PH}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\bar{a}b\rangle_{\text{PH}} - |b\bar{a}\rangle_{\text{PH}}\right) \\
|b\bar{b}\rangle_{\text{DS}} &= A\,|b\bar{b}\rangle_{\text{PH}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{\pi}(-1)^{\pi}\hat{P}_{\pi}\,|b\bar{b}\rangle_{\text{PH}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|b\bar{b}\rangle_{\text{PH}} - |\bar{b}b\rangle_{\text{PH}}\right)
\end{aligned}
$$

1. ¿Se puede factorizar la parte espacial de la parte de spin?

   Para ver esto conviene reescribir los determinantes de Slater en términos de las funciones de onda usando 0.1. Por ejemplo, $|a\bar{a}\rangle_{\text{DS}}$ es

$$|a\bar{a}\rangle_{\text{DS}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|a\bar{a}\rangle_{\text{PH}} - |\bar{a}a\rangle_{\text{PH}}\right) \quad = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_a(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_a(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)\phi_a(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2)\right)$$

donde es fácil ver que se puede factorizar

$$|a\bar{a}\rangle_{\text{DS}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_a(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)\left(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right)$$

De la misma forma, se observa que

$$|\bar{a}\bar{b}\rangle_{\text{DS}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) - \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)\right)\beta(\omega_1)\beta(\omega_2)$$
$$|b\bar{b}\rangle_{\text{DS}} = \phi_b(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)\left(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right)$$

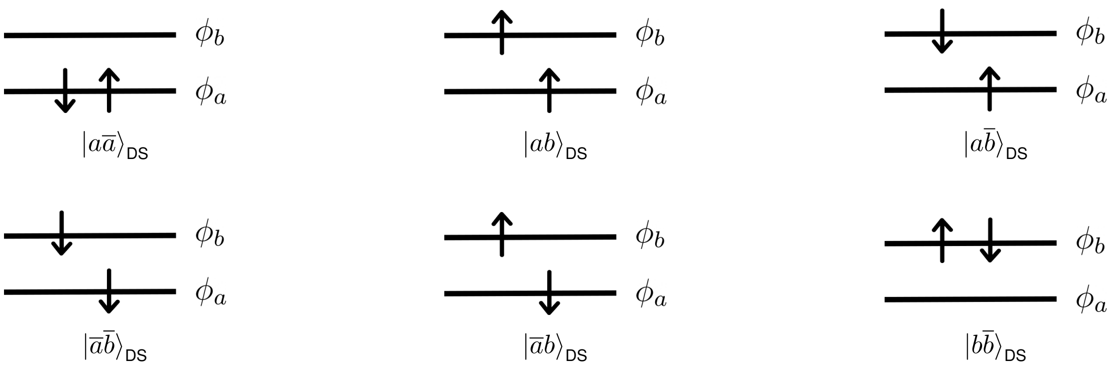
también se pueden factorizar, mientras que para los determinantes de Slater

$$|a\bar{b}\rangle_{\text{DS}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_b(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) - \phi_b(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)\phi_a(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2)\right)$$
$$|\bar{a}b\rangle_{\text{DS}} = \left(\phi_a(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)\phi_b(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2) - \phi_b(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_a(\vec{r}_2)\beta(\omega_2)\right)$$

no es posible.

2. Diagramas de niveles

   Para esquematizar determinantes de Slater representamos a la parte espacial con lineas horizontales y a la parte de spin con flechas.



Construcción de funciones de ondas antisimétricas

Como vimos en el ejercicio 10, dos de los determinantes de Slater no pueden factorizar la parte espacial de la parte de spin. Tomemos ahora otro camino para encontrar las funciones de onda antisimétrica, asegurándonos que queden factorizadas. Para esto, construimos explícitamente combinaciones tanto para la parte espacial como para la de spin que tengan simetría bien definida.

- Combinaciones simétricas de la parte espacial

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)+\phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)\right) \qquad \phi_a(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2) \qquad \phi_b(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)$$

- Combinaciones antisimétricas de la parte espacial

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)-\phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)\right)$$

- Combinaciones simétricas de la parte de spin

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)+\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right) \qquad \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) \qquad \beta(\omega_1)\beta(\omega_2)$$

- Combinaciones antisimétricas de la parte de spin

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)-\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right)$$

Recordando que los electrones son fermiones, las funciones de ondas totales tienen que ser completamente antisimétricas frente al intercambio de las coordenadas tanto de spin como espaciales, en simultáneo. Por lo tanto, combinando parte espacial con spin, llegamos a

$$\begin{aligned}
|\psi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)-\phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)\right)\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_b(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2)-\phi_b(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_a(\vec{r}_2)\alpha(2)\right) = |ab\rangle_{\text{DS}}\\
|\psi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)-\phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)+\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right)\\
|\psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)-\phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)\right)\beta(\omega_1)\beta(\omega_2)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)\phi_b(\vec{r}_2)\beta(\omega_2)-\phi_b(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)\phi_a(\vec{r}_2)\beta(\omega_2)\right) = |\bar{a}\bar{b}\rangle_{\text{DS}}\\
|\psi_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)+\phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)-\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right)\\
|\psi_5\rangle &= \phi_a(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)\left(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)-\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_a(\vec{r}_2)\beta(\omega_2)-\phi_a(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)\phi_a(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2)\right) = |a\bar{a}\rangle_{\text{DS}}\\
|\psi_6\rangle &= \phi_b(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)\left(\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)-\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\right)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_b(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)\phi_b(\vec{r}_2)\beta(\omega_2)-\phi_b(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)\phi_b(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2)\right) = |b\bar{b}\rangle_{\text{DS}}
\end{aligned}$$

Primero notemos que los estados $|\psi_2\rangle$ y $|\psi_4\rangle$ no se pueden escribir como un único determinante de Slater, mientras que $|\psi_1\rangle$, $|\psi_3\rangle$, $|\psi_5\rangle$ y $|\psi_6\rangle$ si.

Por último, observemos que los estados $|\psi_2\rangle$ y $|\psi_4\rangle$ se pueden escribir como combinación lineal de los determinantes de Slater $|a\bar{b}\rangle_{\text{DS}}$ y $|\bar{a}b\rangle_{\text{DS}}$

$$|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\bar{a}b\rangle_{\text{DS}} + |a\bar{b}\rangle_{\text{DS}}\right), \quad |\psi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\bar{a}b\rangle_{\text{DS}} - |a\bar{b}\rangle_{\text{DS}}\right)$$

$|a\bar{b}\rangle_{\text{DS}}$ y $|\bar{a}b\rangle_{\text{DS}}$ no tienen spin bien definido, pero las combinaciones lineales $|\psi_2\rangle$ y $|\psi_4\rangle$ si (para ver esto, se puede aplicar el operador S^2 a cada uno de estos estados). Entonces, $|\psi_2\rangle$ y $|\psi_4\rangle$ no son monodoterminantales y se dicen que están *spin adaptados*.

Por lo tanto, para construir las funciones de onda antisimétricas con spin bien definido, podemos formar todos los determinantes de Slater y después spin-adaptarlos.