

Determinante de Slater

La forma matemática más simple que se puede utilizar para describir una función de onda antisimétrica de N electrones es el *determinante de Slater*:

$$|\Psi_K\rangle = (N!)^{(-1/2)} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{P_n} P_n |\chi_{i_1}(1)\chi_{j_2}(2) \dots \chi_{k_N}(N)| \quad \text{(desarrollo matemático)}$$

Donde P_n es la permutación n del producto de **N spin-orbitales ocupados**.

A: antisimetrizador del producto de Hartree de **N partículas**.

$$|\Psi_K\rangle = (N!)^{(1/2)} A |\chi_{i_1}(1)\chi_{j_2}(2) \dots \chi_{k_N}(N)|$$

$\chi_{i_l}(l)$ es el spin orbital que representa a un electrón cualquiera con coordenadas l , y A es el operador **ANTISIMETRIZADOR**. Aquí A , “antisimetriza” el producto de Hartree de N electrones. Ambas expresiones del determinante son matemáticamente idénticas, corresponden a la combinación antisimétrica de todas las permutaciones posibles de un producto cualquiera de n spin-orbitales ocupados,

Resolver y consultar los ejercicios de operador ANTISIMETRIZADOR de la práctica, serie1.

La pregunta es, dada una base de K funciones espaciales, que como vimos conduce a una base de 2K spin-orbitales

(recordar:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, K$$

Convenientemente con $K \gg N$, para poder representar una región amplia del espacio de las coordenadas espaciales,)

cómo elegimos los spin-orbitales ocupados del determinante de Slater?

Serán aquellos que correspondan a satisfacer el Principio Variacional, es decir que

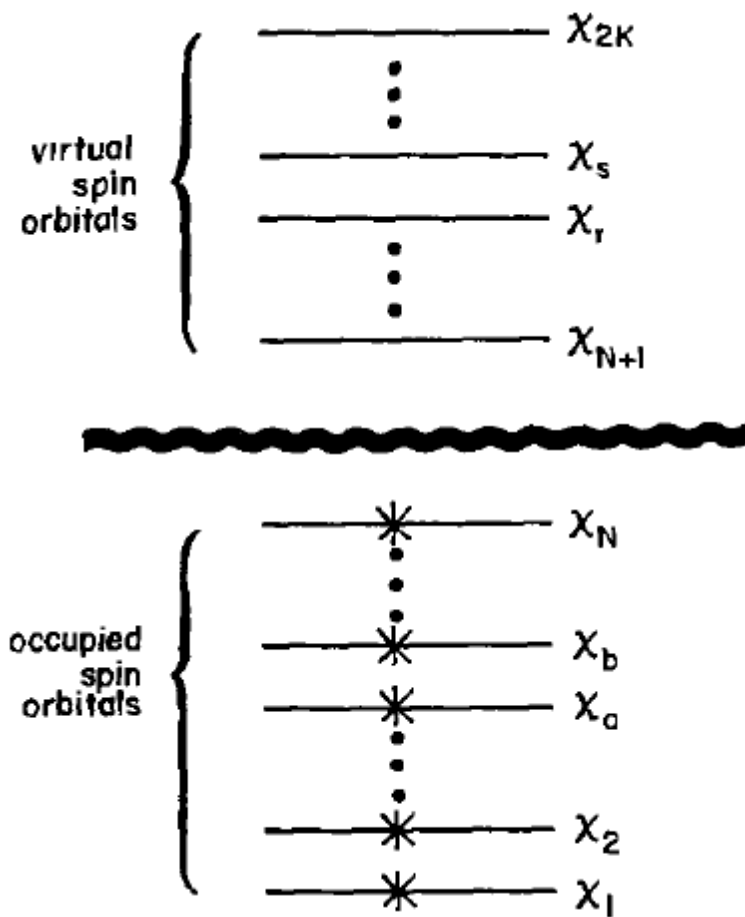
construyen un determinante $|\Psi_0\rangle$, tal que entre todos los determinantes posibles

de N spin-orbitales elegidos de la base de $2K$ spin-orbitales, es decir $\binom{2K}{N}$ determinantes, $|\Psi_0\rangle$ es el que minimiza la energía

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$$

La *variacionalidad* está en la elección de los spin-orbitales, **E_0 es funcional de esa elección.**

Los N spin orbitales que integran $|\Psi_0\rangle$, y por lo tanto que minimizan la energía E_0 son los llamados *OCUPADOS*, y los $(2K-N)$ restantes son los *VACANTES* o *VIRTUALES*.



Cuanto mayor sea el tamaño K del conjunto de funciones espaciales $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}_K$, mayor es la **flexibilidad** para encontrar el conjunto de spin-orbitales ocupados que minimizan $E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$

Al aumentar el número K de funciones que representan el espacio de coordenadas espaciales, se observa, por supuesto, que el valor de E_0 disminuye, ya que aumentamos el espacio de búsqueda. Cuando ya la energía no disminuye por adición de funciones espaciales, se dice que se alcanzó el **límite de Hatree-Fock**, es decir no se puede mejorar la descripción por adición de funciones si la función de onda propuesta es un solo determinante de Slater.

EJEMPLO; MODELO DE BASE MINIMA de H_2 .

Este ejemplo es sólo ilustrativo para fijar ideas, más adelante haremos las cuentas concretas y detalladas para hallar el determinante que minimiza la energía de H_2 .

Ya que se trata de un sistema de 2 electrones, necesitamos como **mínimo** 2 funciones espaciales diferentes ($K=N=2$) para representarlos.

Dados 2 orbitales espaciales $\{\Psi_1(\mathbf{r}), \Psi_2(\mathbf{r})\}$, se obtienen 4 ($2K$) spin-orbitales:

$$\chi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\beta(\omega)$$

$$\chi_3(\mathbf{x}) = \psi_2(\mathbf{r})\alpha(\omega)$$

$$\chi_4(\mathbf{x}) = \psi_2(\mathbf{r})\beta(\omega)$$

Más adelante calcularemos el valor de expectación del Hamiltoniano en un determinante y verificaremos que de los 6 posibles determinantes $\binom{4}{2}$ que podemos armar, el que corresponden al valor mínimo de la energía es

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle$$

, es decir 2 electrones con spines antiparalelos en el mismo orbital espacial.

Hay diferentes representaciones gráficas alternativas para representarlo:

$$|\Psi_0\rangle = \begin{array}{cc} \chi_3 \text{-----} & \text{-----} \chi_4 \\ \chi_1 \text{-----} * & * \text{-----} \chi_2 \end{array}$$

$$\equiv \begin{array}{cc} \chi_3 \text{-----} & \text{-----} \chi_4 \\ \chi_1 \text{-----} \uparrow & \text{-----} \downarrow \chi_2 \end{array}$$

Siendo la siguiente la más útil para la interpretación

$$\equiv \begin{array}{c} \text{-----} \psi_2 \\ \uparrow \downarrow \text{-----} \psi_1 \end{array}$$

También la expresión de los spin-orbitales y del determinante admite varias alternativas en los textos:

$$\chi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega) \equiv \psi_1$$

$$\chi_2(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\beta(\omega) \equiv \bar{\psi}_1$$

Y entonces el estado de menor energía se escribe

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\rangle = |1\bar{1}\rangle$$

Representando siempre 2 electrones con spines antiparalelos en el orbital espacial ψ_1 .

Por supuesto, en el modelo de base mínima para un sistema con 2 electrones podemos determinar cuál es el determinante variacionalmente óptimo por *inspección*, es decir hacer el cálculo del valor de expectación del HAMILTONIANO para los 6 determinantes que podemos armar a partir de 4 spin-orbitales y 2 electrones. (**Cuáles son los 6 determinantes? describirlos gráfica y matemáticamente**).

Sabemos que cuanto mayor es el número de K de funciones espaciales tenemos un conjunto mucho más grande, de 2K spin-orbitales para elegir los mejores ocupados variacionalmente. El modelo de base mínima permite ver cómo se hacen las cuentas y lograr un cálculo preliminar.

Muy pronto aprenderemos cuál es el procedimiento para encontrar “los mejores spin-orbitales” que minimizan variacionalmente la energía, llamado método de **Hartree-Fock**.

Estados excitados

Dado un conjunto de 2K spin orbitales, el $\{\chi_i\}$ estado de Hartree-Fock es

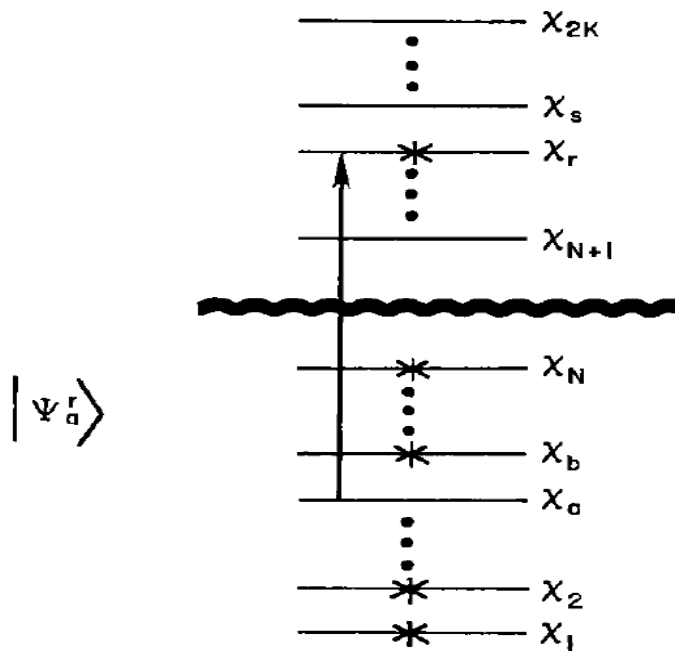
$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle$$

#Es la mejor aproximación variacional al estado fundamental de N electrones representada por medio de UN DETERMINANTE de Slater.#

Dado que $2K > N$, el estado de *Hartree-Fock* es uno de los $\binom{2K}{N} = \frac{(2k)!}{N!(2K-N)!}$ posibles estados del sistema. Por ser el de mínima energía es conocido como **estado de referencia**, y los determinantes restantes se pueden clasificar viendo en qué difieren del estado $|\Psi_0\rangle$:

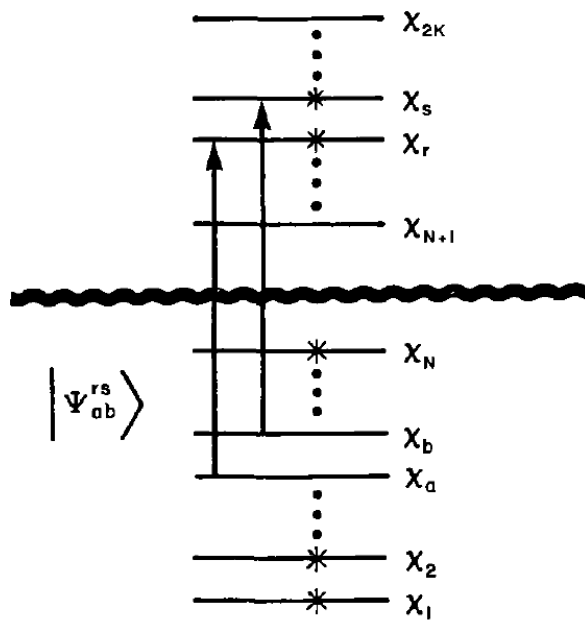
Por ejemplo, **una excitación simple del estado de referencia**: ej. *Promover un electrón de un spin-orbital ocupado, χ_a , a un spin-orbital vacante χ_r*

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_r\chi_b \cdots \chi_N\rangle$$



Del mismo modo una excitación doble que signifique promover 2 electrones de spin-orbitales ocupados, χ_a , χ_b , a spin-orbitales vacantes y χ_r y χ_s :

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_r \chi_s \dots \chi_N\rangle$$



Los $\binom{2K}{N}$ determinantes, corresponden al estado de mínima energía, $|\Psi_0\rangle$, y todas las excitaciones simples, dobles, triples,.....etc.

Para poder avanzar es mandatorio aprender a calcular los elementos de matriz del Hamiltoniano entre determinantes. Su **valor de expectación** en un determinante representa la **energía del sistema en ese estado**,

Operadores y elementos de matriz

Supongamos un determinante de Slater

Escrito en la forma

$$|\Psi_K\rangle = (N!)^{(-1/2)} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{P_n} P_n |\chi_i(1)\chi_j(2) \dots \chi_k(n)|$$

o bien

$$|\Psi_K\rangle = (N!)^{(1/2)} \mathbf{A} |\chi_i(1)\chi_j(2) \dots \chi_k(n)|$$

para cualquiera de las 2 expresiones es necesario primero calcular el producto escalar entre 2 determinantes cualquiera.

-Sean 2 determinantes $|\Psi_K\rangle$ y $|\Psi_L\rangle$, su producto escalar es

$$\langle \Psi_K | \Psi_L \rangle = (N!) A^+ |\chi_i(1)\chi_j(2) \dots \chi_k(n)|^* A |\chi_a(1)\chi_b(2) \dots \chi_m(n)|$$

Ayuda

$$\mathbf{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \mathbf{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\mathbf{1} - \sum_{ij} \mathbf{P}_{ij} + \sum_{ijk} \mathbf{P}_{ijk} - \dots \right]$$

La sumatoria sobre \mathbf{P}_{ij} , genera todas las posibles permutaciones de 2 electrones, la sumatoria sobre \mathbf{P}_{ijk} , genera todas las posibles permutaciones sobre 3 electrones y así siguiendo.

Utilizando las propiedades del *Antisimetrizador* (serie1, ej, 4)

$$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A} \text{ y } \mathbf{A}^2 = \sqrt{N!}\mathbf{A} . \quad ,$$

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_K | \Psi_L \rangle \\ &= \int (\chi_i(1)\chi_j(2) \dots \chi_k(n))^* (\chi_a(1)\chi_b(2) \dots \chi_m(n)) d\chi_1 d\chi_2 \dots d\chi_n \\ &= \delta_{ia} \delta_{jb} \dots \delta_{km} \end{aligned}$$

Ya que la base de spin orbitales es ortonormal, y el producto escalar es un producto de integrales sobre las coordenadas de cada uno de los electrones, $1, 2, \dots, n$,

Por lo tanto, resulta

$$\langle \Psi_K | \Psi_K \rangle = 1 ; \langle \Psi_K | \Psi_L \rangle = 0 , K \neq L$$

En la misma guía se muestra que si G es un operador simétrico en las coordenadas espaciales, como sucede con el HAMILTONIANO (**serie 1**.)

$$\text{Utilizando } \Psi^{HP} = |\chi_i(1)\chi_j(2) \dots \chi_k(n)|, \quad [G, \mathcal{A}] = 0$$

$$\langle G \rangle = \langle \Psi | G | \Psi \rangle = N! \langle A\Psi^{HP} | G | A\Psi^{HP} \rangle = \sum_P (-1)^P \langle \Psi^{HP} | G | P\Psi^{HP} \rangle$$

Y para el Hamiltoniano vale

$$\langle H \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_P (-1)^P \langle \Psi^{HP} | H | P\Psi^{HP} \rangle$$

Los spin-orbitales son ortonormales,

$$\langle \chi_i(\mathbf{r}) | \chi_j(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{ij}, \text{ entonces para}$$

$\langle H \rangle = \langle \mathbf{O}_1 \rangle + \langle \mathbf{O}_2 \rangle$, con \mathbf{O}_1 suma de operadores de un cuerpo y \mathbf{O}_2 , suma de operadores de 2 cuerpos:

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad ; \text{ donde, por ejemplo } h(1) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) ,$$

y

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

$$\mathcal{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N v(i, j) \equiv \sum_{i<j} v(i, j) \quad \text{con } v(i, j) = r_{ij}^{-1}$$

Para aliviar la notación llamemos a los determinantes $|K \rangle, |L \rangle, \text{etc}$

-Operadores de 1 cuerpo

1er caso $|K\rangle = |L\rangle$

$$|K\rangle = |\cdots \chi_m \chi_n \cdots\rangle$$

$$\begin{aligned} \langle O_1 \rangle &= \langle K | O_1 | K \rangle \\ &= \sum_P (-1)^P \langle K^{HP} | O_1 | PK^{HP} \rangle = \sum_P (-1)^P \\ &\quad \langle K^{HP} | \sum_{i=1}^N h(i) | PK^{HP} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle K^{HP} | h(i) | \sum_P (-1)^P PK^{HP} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i(1) | h(1) | \chi_i(1) \rangle \end{aligned}$$

Para un término i cualquiera el detalle para cada permutación P , es:

$$\begin{aligned} &\langle (\chi_i(1)\chi_j(2) \cdots \chi_k(n)) | h(i) | \chi_a(1)\chi_b(2) \cdots \chi_z(n) \rangle = \\ &\langle \chi_i(1) | \chi_a(1) \rangle \langle \chi_j(2) | \chi_b(2) \rangle \cdots \langle \chi_l(i) | h(i) | \chi_d(i) \rangle \cdot \\ &\langle \chi_k(n) | \chi_z(n) \rangle = \delta_{ia} \delta_{jb} \cdots \langle \chi_l(i) | h(i) | \chi_d(i) \rangle \cdots \delta_{kz} = \\ &\quad \langle \chi_l(i) | h(i) | \chi_l(i) \rangle \end{aligned}$$

Por cada electrón i la contribución es la misma, dado que son N electrones indistinguibles, el resultado es $\sum_{i=1}^N \langle \chi_i(1) | h(1) | \chi_i(1) \rangle$

2do caso, $|K\rangle$ y $|L\rangle$ difieren en un spin orbital, por ejemplo uno es excitación simple del otro. Por ejemplo los spin orbitales

$$|L\rangle = |\cdots \chi_p \chi_n \cdots\rangle$$

$$\begin{aligned} \langle O_1 \rangle &= \langle K | O_1 | L \rangle \\ &= \sum_p (-1)^P \langle K^{HP} | O_1 | PL^{HP} \rangle = \langle \chi_m(1) | h(1) | \chi_p(1) \rangle \end{aligned}$$

La deducción es la misma que en el caso anterior, con la ventaja que aquí hay un spin orbital vacante (χ_p) en todas las contribuciones del **detalle**, sobrevive sólo un

$\langle \chi_m(1) | h(1) | \chi_p(1) \rangle$ ya que para los restantes siempre hay una $\delta_{ip} = 0$, para $i \neq m$

A partir de aquí aplicamos la misma receta para calcular elementos de matriz de cualquier operador simétrico en las coordenadas espaciales,

3er caso $|K\rangle$ y $|L\rangle$ difieren en 2 spin-orbitales, por ejemplo uno es excitación doble del otro.

$$|L\rangle = |\cdots \chi_p \chi_q \cdots\rangle$$

$$\begin{aligned} \langle O_1 \rangle &= \langle K | O_1 | L \rangle \\ &= \sum_p (-1)^P \langle K^{HP} | O_1 | PL^{HP} \rangle = \langle \chi_m(1) | h(1) | \chi_p(1) \rangle \\ &> \langle \chi_n(1) | \chi_q(1) \rangle = 0 \end{aligned}$$

dado que $\langle \chi_n(1) | \chi_q(1) \rangle = \delta_{nq} = 0$, dado que uno es ocupado y el otro virtual.

-Operador de 2 cuerpos, $O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N v(i, j) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_j^N v(i, j)$

1er caso $|K\rangle = |L\rangle$

$$\begin{aligned}
 \langle O_2 \rangle &= \langle K | O_2 | K \rangle \\
 &= \sum_P (-1)^P \langle K^{HP} | O_2 | PK^{HP} \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \sum_P (-1)^P \langle K^{HP} | \sum_{i=1}^N \sum_j^N v(i, j) | PK^{HP} \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_j^N \langle K^{HP} | v(i, j) | \sum_P (-1)^P PK^{HP} \rangle = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{n \neq m}^N [\langle \chi_m(1) \chi_n(2) | v(1, 2) | \chi_m(1) \chi_n(2) \rangle \\
 &> - \langle \chi_m(1) \chi_n(2) | v(1, 2) | \chi_n(1) \chi_m(2) \rangle]
 \end{aligned}$$

Para un par de electrones i, j cualquiera (por ejemplo electrones 1 y 2) el detalle para cada permutación P es:

$$\langle (\chi_m(1) \chi_n(2) \dots \chi_k(n)) | v(1, 2) | \chi_a(1) \chi_b(2) \dots \chi_z(n) \rangle =$$

$$\langle \chi_m(1) \chi_n(2) | v(1, 2) | \chi_m(1) \chi_n(2) \rangle$$

$$> - \langle \chi_m(1) \chi_n(2) | v(1, 2) | \chi_n(1) \chi_m(2) \rangle \langle \chi_l(3) | \chi_a(3) \rangle$$

$$\langle \chi_a(4) | \chi_e(4) \rangle \dots \dots \langle \chi_k(n) | \chi_z(n) \rangle$$

$$= \langle \chi_m(1) \chi_n(2) | v(1, 2) | \chi_m(1) \chi_n(2) \rangle$$

$$> - \langle \chi_m(1) \chi_n(2) | v(1, 2) | \chi_n(1) \chi_m(2) \rangle \delta_{ld} \delta_{ae} \dots \dots \delta_{kz} =$$

$$\begin{aligned} & \langle \chi_m(1)\chi_n(2) | v(1,2) | \chi_m(1)\chi_n(2) \rangle \\ & > -\langle \chi_m(1)\chi_n(2) | v(1,2) | \chi_n(1)\chi_m(2) \rangle \end{aligned}$$

A partir de aquí, nuevamente aplicamos la misma receta para calcular elementos de matriz de cualquier operador simétrico en las coordenadas espaciales

2do caso, $K > y | L >$. Difieren en un spin orbital ($m \rightarrow p$)

$$|L\rangle = |\cdots \chi_p \chi_n \cdots\rangle$$

$$\begin{aligned} \langle O_2 \rangle &= \langle K | O_2 | L \rangle \\ &= \sum_p (-1)^P \langle K^{HP} | O_2 | PL^{HP} \rangle \\ &= \sum_{n \neq m}^N [\langle \chi_m(1)\chi_n(2) | v(1,2) | \chi_p(1)\chi_n(2) \rangle \\ & > -\langle \chi_m(1)\chi_n(2) | v(1,2) | \chi_n(1)\chi_p(2) \rangle] \end{aligned}$$

3er caso $K > y | L >$ difieren en 2 spin-orbitales, por ejemplo uno es excitación doble del otro.

$$|L\rangle = |\cdots \chi_p \chi_q \cdots\rangle$$

$$\begin{aligned} \langle O_2 \rangle &= \langle K | O_2 | L \rangle \\ &= \sum_p (-1)^P \langle K^{HP} | O_2 | PL^{HP} \rangle \\ &= [\langle \chi_m(1)\chi_n(2) | v(1,2) | \chi_p(1)\chi_q(2) \rangle \\ & > -\langle \chi_m(1)\chi_n(2) | v(1,2) | \chi_q(1)\chi_p(2) \rangle] \end{aligned}$$

Si los determinantes difieren en 3 electrones, es decir uno es excitación triple del otro, ya $\langle O_2 \rangle = \langle K | O_2 | L \rangle = 0$ (demostrarlo como ejercicio)

Para el caso del Hamiltoniano el operador de 2 cuerpos que nos interesa es la repulsion electrónica. $v(i, j) = r_{ij}^{-1}$

En este caso las cantidades del tipo $\langle \chi_i(1)\chi_j(2) | v(1, 2) | \chi_k(1)\chi_l(2) \rangle$ que nos interesan, son las llamadas integrales bielectrónicas que se escriben, en notación rápida:

$$\langle ij|kl \rangle = \langle \chi_i\chi_j | \chi_k\chi_l \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_j^*(\mathbf{x}_2)r_{12}^{-1}\chi_k(\mathbf{x}_1)\chi_l(\mathbf{x}_2)$$

Es sencillo verificar que

$\langle ij|kl \rangle = \langle ji|lk \rangle$; $\langle ij|kl \rangle = \langle kl|ij \rangle^*$ y también en notación rápida usamos:

$$\begin{aligned} \langle ij||kl \rangle &= \langle ij|kl \rangle - \langle ij|lk \rangle \\ &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_j^*(\mathbf{x}_2)r_{12}^{-1}(1 - \mathcal{P}_{12})\chi_k(\mathbf{x}_1)\chi_l(\mathbf{x}_2) \end{aligned}$$

Donde \mathcal{P}_{12} es el operador de permutación de coordenadas entre las partículas 1 y 2. Ver que

$$\langle ij||kk \rangle = 0$$

Finalmente escribamos el valor de expectación del Hamiltoniano

$$\langle K|\mathcal{H}|K \rangle = \langle K|\mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2|K \rangle = \sum_m^N \langle m|h|m \rangle + \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \langle mn||mn \rangle = E_K$$

energía E_K del sistema en el estado $|K \rangle$

En todas las expresiones de evaluación de valor de expectación del **HAMILTONIANO**, energía del sistema en determinado estado, por ejemplo el de

referencia, las integrales y sumatorias son sobre TODOS los spin-orbitales $\{ | \mathbf{m} \rangle \}$ ocupados