Capítulo 2

Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas

Referências:

- McQuarrie, D. A. (2008). *Quantum chemistry, 2nd Edition*. University Science Books.
- Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation.
- Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry, 3rd Edition.* John wiley & sons.

2.1 Átomo de He

O caso de um núcleo do átomo de He (Hélio) interagindo com seus elétrons e estes interagindo entre si, pode ser escrito através do Hamiltoniano escrito na seguinte forma

$$\left[\frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}|} - \frac{2e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{R}|} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right] |\psi\rangle = E_T |\psi\rangle \quad (2.1)$$

sendo o primeiro termo representa a energia cinético do núcleo, os dois termos seguintes são as energias cinéticas dos elétrons, os dois termos seguintes são oriundos da interação eletrostática entre elétrons e núcleos e por fim, o termo de interação entre os dois elétrons. Nesse caso temos, $Z = 2$ o número atômico do átomo de He e M sua massa atômica.

Vamos usar um sistema de coordenadas relativo ao núcleo do átomo, tal que

$$\boldsymbol{R}' = \boldsymbol{R} - \boldsymbol{R} = 0 \quad (2.2)$$

$$\boldsymbol{r}_i' = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R} \quad (2.3)$$

que seria equivalente a usarmos o núcleo atômico como CM. Desta forma, podemos escrever a função de onda total do átomo como sendo

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{R}) = \langle \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{R}|\psi\rangle = Ce^{i\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{R}/\hbar}\psi(\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2') \quad (2.4)$$

e a partir daqui omitiremos as $'$ das coordenadas relativas. Nesse sistema de coordenadas, a equação de Schrodinger fica na forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{2e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right]\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = E\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \quad (2.5)$$

onde a energia $E = E_T - \frac{p^2}{2M}$ é a energia total do átomo sem translação do núcleo. Vimos que o raio de Bohr era definido por $a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me^2} = 0{,}5292$ Å e que a energia de Hartree era dada por $\mathrm{Ha} = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)a_0} = 27{,}2114$ eV. Definindo um novo sistema de unidades denominadas **unidades atômicas**, podemos re-escrever o hamiltoniano atômico como sendo

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right]\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = E\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \quad (2.6)$$

onde r agora é medido em unidades de a_0 e E é medida em unidades de Ha. De fato, podemos escrever o hamiltoniano do átomo de He como sendo

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{w}_{12} \quad (2.7)$$

onde

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{2}{r_i} \quad (2.8)$$

$$\hat{w}_{12} = \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} \quad (2.9)$$

de modo que, $\hat{h}_i$ são os hamiltonianos de 1 elétron e $\hat{w}_{12}$ o termo de interação entre elétrons.

Uma das hipóteses iniciais é que a função de onda dos dois elétrons do átomo de He no estado fundamental de energia possa ser escrita como o produto de auto-estados de $\hat{h}_i$ para cada elétron separadamente, ou seja, sejam funções de onda de átomos hidrogenóides com $Z = 2$, no estado fundamental, tal que

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \phi_{1s}^{(Z=2)}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{1s}^{(Z=2)}(\boldsymbol{r}_2) \quad (2.10)$$

o que seria a solução exata do problema caso o termo $\hat{w}_{12}$ não existisse. De fato, o hamiltoniano da Eq. (2.6) não possui solução exata por conta do termo de interação entre os elétrons. A função de onda da Eq. (2.10) é portanto uma aproximação para a solução desse problema.

Escrevendo a função de onda de 1 elétron como sendo

$$\phi_{1s}^{Z}(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr} \quad (2.11)$$

podemos então escrever a função de onda tentativa total na forma

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{8}{\pi}e^{-2(r_1+r_2)}. \quad (2.12)$$

Nesse caso, o valor esperado dos hamiltonianos de 1 elétron serão

$$\langle\psi|\hat{h}_i|\psi\rangle = \iint \left(\frac{8}{\pi}\right) e^{-2(r_1+r_2)} \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{2}{r_i}\right] \left(\frac{8}{\pi}\right) e^{-2(r_1+r_2)} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 = -2 \text{ Ha} \tag{2.13}$$

e do termo de interação entre os elétrons

$$\langle\psi|\hat{w}_{12}|\psi\rangle = \iint \left(\frac{8}{\pi}\right) e^{-2(r_1+r_2)} \left[\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right] \left(\frac{8}{\pi}\right) e^{-2(r_1+r_2)} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 = \frac{5}{4} \text{ Ha} \tag{2.14}$$

Desta forma, a energia total do átomo de He com função de onda tentativa dada pela Eq. (2.12) é

$$\langle\psi|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{w}_{12}|\psi\rangle = -\frac{11}{4} \text{ Ha} = -74{,}83135 \text{ eV} \tag{2.15}$$

que está próximo de 5% de erro em relação ao **valor experimental de -78.975 eV**.

Teorema: Variacional

Dado que $|\psi_0\rangle$ seja o estado fundamental de um hamiltoniano qualquer $\hat{H}$ e que o seu autovalor correspondente de energia seja E_0, temos que

$$\hat{H}\,|\psi_0\rangle = E_0\,|\psi_0\rangle\,, \tag{2.16}$$

e qualquer outra função de onda tentativa $|\phi\rangle$ dará valor esperado da energia maior que E_0, tal que

$$\frac{\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \geq E_0 \tag{2.17}$$

onde somente quando $|\phi\rangle = |\psi\rangle$ teremos a igualdade.

Prova: Supondo que conheçamos os autovalores e autovetores do hamiltoniano $\hat{H}$ como

$$\hat{H}\,|\psi_n\rangle = E_n\,|\psi_n\rangle \tag{2.18}$$

de modo que a ortogonalidade entre estados de energia distintos seja dada por

$$\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{nm} \qquad \text{e} \qquad \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = \mathbb{I} \tag{2.19}$$

tal que os auto-estados do Hamiltoniano foram uma base completa.

Usando a completeza dos auto-estados do Hamiltoniano, podemos calcular o valor esperado do Hamiltoniano $\hat{H}$ para o estado tentativa $|\phi\rangle$ como sendo

$$\frac{\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} = \frac{\left[\sum_{m=0}^{\infty}\langle\phi|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\right]\hat{H}\left[\sum_{m=0}^{\infty}|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\phi\rangle\right]}{\sum_{n=0}^{\infty}|\langle\psi_n|\phi\rangle|^2}$$
$$= \frac{\sum_{n=0}^{\infty}E_n|\langle\psi_n|\phi\rangle|^2}{\sum_{n=0}^{\infty}|\langle\psi_n|\phi\rangle|^2} \geq E_0, \tag{2.20}$$

onde usamos o fato que $\frac{\sum_{n=0}^{\infty}(E_n-E_0)|\langle\psi_n|\phi\rangle|^2}{\sum_{n=0}^{\infty}|\langle\psi_n|\phi\rangle|^2} \geq 0$ pois $E_n > E_0$ para $n \neq 0$. Assim, somente quando $|\phi\rangle = |\psi_0\rangle$, ou seja, o estado teste é o estado fundamental do hamiltoniano $\hat{H}$ teremos a igualdade satisfeita.

Podemos notar que se o estado tentativa possui um parâmetros variacionais, λ, tal que $|\phi(\lambda)\rangle$, o mínimo do valor esperado pode ser obtido por otimização dos parâmetros variacionais na forma

$$\left.\frac{\partial\langle\phi(\lambda)|\hat{H}|\phi(\lambda)\rangle}{\partial\lambda}\right|_{\lambda=\lambda_*} = 0, \tag{2.21}$$

tal que

$$\frac{\langle\phi(\lambda_*)|\hat{H}|\phi(\lambda_*)\rangle}{\langle\phi(\lambda_*)|\phi(\lambda_*)\rangle} \geq E_0 \tag{2.22}$$

ainda vale.

Desta forma, usando o teorema variacional podemos escrever uma função de onda tentativa mais geral do que a Eq. (2.12) na seguinte forma

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \phi(\boldsymbol{r}_1)\phi(\boldsymbol{r}_2). \tag{2.23}$$

com o orbital 1s de Slater generalizado da forma

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta r}. \tag{2.24}$$

sendo ζ o parâmetro variacional. Com essa função de onda temos que

$$\langle\hat{h}_i\rangle = \frac{1}{2}(\zeta^2 - 4\zeta) \qquad \text{e} \qquad \langle\hat{w}_{12}\rangle = \frac{5}{8}\zeta, \tag{2.25}$$

e o valor esperado do Hamiltoniano total será

$$\langle\hat{H}\rangle = \langle\hat{h}_1\rangle + \langle\hat{h}_2\rangle + \langle\hat{w}_{12}\rangle = \zeta^2 - \frac{27}{8}\zeta \tag{2.26}$$

cujo valor ótimo do parâmetro será $\zeta_* = 27/16 = 1.6875$. Lembrando que ζ tem caráter de carga do núcleo no caso de um átomo hidrogenóide, podemos dizer que esse valor de ζ representa uma carga blindada do núcleo do átomo de He que os elétrons interagem. Nesse caso temos como valor esperado da energia $\langle\hat{H}\rangle_* = -2.84766$ Ha $= -77.4887$ eV, que agora nos fornece 1,8% de erro em relação ao valor experimental.

Veremos mais adiante que uma escolha melhor para a função de onda do átomo de He pode ser uma combinação de diversas funções de onda de Slater com parâmetros ζ_i distintos.

Digressão: Partículas Idênticas e princípio de exclusão de Pauli

Como elétrons são partículas indistinguíveis, a função de onda de um sistema de dois ou mais elétrons deve respeitar uma simetria de permutação.

Consideremos um operador de permutação $\hat{\mathcal{P}}_{12}$ que permuta 1 com 2 atuando num estado de muitos elétrons tal que

$$\hat{\mathcal{P}}_{12} \left| \boldsymbol{r}_1 s_1, \boldsymbol{r}_2 s_2, \ldots \right\rangle = \lambda \left| \boldsymbol{r}_2 s_2, \boldsymbol{r}_1 s_1, \ldots \right\rangle , \tag{2.27}$$

onde λ são os autovalores do operador $\hat{\mathcal{P}}_{12}$. Pode-se mostrar que hamiltoniano do sistema de muitos elétrons comuta com esse operador $[\hat{H}, \hat{\mathcal{P}}_{12}] = 0$, de tal forma que não só o estado original $\left| \boldsymbol{r}_1 s_1, \boldsymbol{r}_2 s_2, \ldots \right\rangle$ é um auto-estado de $\hat{H}$, mas também será o estado permutado $\left| \boldsymbol{r}_2 s_2, \boldsymbol{r}_1 s_1, \ldots \right\rangle$. Ao atuarmos novamente o operador $\hat{\mathcal{P}}_{12}$ no estado modificado devemos retornar ao estado original, tal que

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}^2 \left| \boldsymbol{r}_1 s_1, \boldsymbol{r}_2 s_2, \ldots \right\rangle = \lambda^2 \left| \boldsymbol{r}_1 s_1, \boldsymbol{r}_2 s_2, \ldots \right\rangle \tag{2.28}$$

de modo que $\lambda^2 = 1$ e com isso temos que $\lambda = \pm 1$ são os autovalores do operador permutação. Assim, denominamos os estados **simétricos** aqueles com $\lambda = 1$ e os estados **anti-simétricos** aqueles com $\lambda = -1$.

Vale ressaltar que não existe uma transição possível entre estados simétricos para anti-simétricos. De fato, o potencial de interação entre as partículas será sempre simétrico em relação a permutações, tal que a interação não pode mudar a simetria de permutação. Desta forma, dizemos que existem partículas cujo os estados são obrigatoriamente simétricos, estas partículas são denominadas bósons, como o fóton (spin = 0). As partículas com estados obrigatoriamente anti-simétricos são denominadas férmions, como o elétron (spin = 1/2).

Consideremos a função de onda de dois elétrons sendo escrita como

$$\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) \equiv \psi(\{\boldsymbol{r}_1, s_1\}, \{\boldsymbol{r}_2, s_2\}) \tag{2.29}$$

se esse sistema tiver dois estados distintos de energia a e b, com autofunções normalizadas de 1 elétron são iguais a $\psi_a(\boldsymbol{r})$ e $\psi_b(\boldsymbol{r})$, respectivamente. Uma tentativa de escrever a função de onda desse sistema seria uma combinação linear

$$\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = c_1 \psi_a(\boldsymbol{r}_1) \chi_a(s_1) \psi_b(\boldsymbol{r}_2) \chi_b(s_2) + c_2 \psi_b(\boldsymbol{r}_1) \chi_b(s_1) \psi_a(\boldsymbol{r}_2) \chi_a(s_2) \tag{2.30}$$

sendo $\chi_a(s)$ e $\chi_b(s)$ são estados de spin correspondentes aos níveis de energia a e b, respectivamente. Da normalização temos que $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$ e da condição de anti-simetria temos que $c_2 = -c_1$ para que

$$\hat{\mathcal{P}}_{12}^2 \psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = -\psi(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_1) \tag{2.31}$$

e com isso concluímos que

$$\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\boldsymbol{r}_1)\chi_a(s_1)\psi_b(\boldsymbol{r}_2)\chi_b(s_2) - \psi_b(\boldsymbol{r}_1)\chi_b(s_1)\psi_a(\boldsymbol{r}_2)\chi_a(s_2)]. \tag{2.32}$$

Notemos que se tentarmos colocar os dois elétrons no mesmo estado de energia, tal que $\psi_a = \psi_b$, teremos uma função de onda $\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \psi_a(\boldsymbol{r}_1)\psi_a(\boldsymbol{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_a(s_1)\chi_b(s_2) - \chi_b(s_1)\chi_a(s_2)]$ que só não será nula se $\chi_a(s_1) \neq \chi_b(s_2)$, ou seja, elétrons com spins opostos. Somente no caso de níveis de energia distintos, ou seja, $\psi_a \neq \psi_b$, podemos ter elétrons com spins iguais tal que $\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \chi(s_1)\chi(s_2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\boldsymbol{r}_1)\psi_b(\boldsymbol{r}_2) - \psi_b(\boldsymbol{r}_1)\psi_a(\boldsymbol{r}_2)]$ ainda seja anti-simétrica. Isso nos mostra que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado de energia tendo os mesmo números quânticos. Esse é o famoso **princípio de exclusão de Pauli**.

Sendo assim, sabemos que a função de onda espacial do estado fundamental do átomo de He, $\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$, é simétrica sobre permutações mas a função de onda total deve ser anti-simétrica, pelo princípio de exclusão de Pauli, ou seja,

$$\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) \equiv \psi(\{\boldsymbol{r}_1, s_1\}, \{\boldsymbol{r}_2, s_2\}) = \phi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\chi(s_1, s_2) \tag{2.33}$$

tal que o estado de spin total, $\chi(s_1, s_2)$, deve ser um estado puramente anti-simétrico.

Digressão: Estados de Spin de 2 elétrons

Para dois elétrons temos como operador de spin total do sistema

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2, \tag{2.34}$$

cujos possíveis estados de spin podem ser escritos como

$$\chi(s_1, s_2) = \chi(s_1)\chi(s_2) = \{\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow\}, \tag{2.35}$$

onde usamos a notação que $|\uparrow\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle$ que é o produto externo entre estados de 1 spin.

Para cada estado de dois spins, podemos calcular os autovalores de $\hat{S}_z$ dado por

$$\begin{aligned} \hat{S}_z\chi(s_1, s_2) &= (\hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)})\chi(s_1)\chi(s_2) \\ &= (m_s^{(1)} + m_s^{(2)})\hbar\chi(s_1)\chi(s_2), \end{aligned} \tag{2.36}$$

de tal forma que podemos definir um novo número quântico $m_s = m_s^{(1)} + m_s^{(2)}$ que é a soma dos números quânticos m_s de cada elétron. Assim, para cadas estado de $\chi(s_1, s_2)$ teremos o seguinte

$$\begin{aligned}
\hat{S}_z |\uparrow\uparrow\rangle &= (+1)\hbar |\uparrow\uparrow\rangle \\
\hat{S}_z |\uparrow\downarrow\rangle &= (0)\hbar |\uparrow\downarrow\rangle \\
\hat{S}_z |\downarrow\uparrow\rangle &= (0)\hbar |\downarrow\uparrow\rangle \\
\hat{S}_z |\downarrow\downarrow\rangle &= (-1)\hbar |\downarrow\downarrow\rangle
\end{aligned} \tag{2.37}$$

Notemos que $|\uparrow\downarrow\rangle$ e $|\downarrow\uparrow\rangle$ possuem o mesmo número quântico, tal que podemos construir combinações lineares desses dois estados como, por exemplo,

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad \text{e} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \tag{2.38}$$

cuja diferença entre esses dois estados é o autovalor de $\hat{S}^2$. De fato, podemos calcular os autovalores de $\hat{S}^2$ conforme

$$\begin{aligned}
\hat{S}^2\chi(s_1, s_2) &= (\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2)\chi(s_1)\chi(s_2) \\
&= (\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_x^{(1)}\hat{S}_x^{(2)} + 2\hat{S}_y^{(1)}\hat{S}_y^{(2)} + 2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)})\chi(s_1)\chi(s_2) \\
&= s(s+1)\hbar^2\chi(s_1)\chi(s_2)
\end{aligned}$$

com $s = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \ldots, |s_1 - s_2|$. Assim, para cada estado de dois spins teremos

$$\begin{aligned}
\hat{S}^2 |\uparrow\uparrow\rangle &= 2\hbar^2 |\uparrow\uparrow\rangle \\
\hat{S}^2 |\downarrow\downarrow\rangle &= 2\hbar^2 |\downarrow\downarrow\rangle \\
\hat{S}^2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)\right] &= 2\hbar^2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)\right] \\
\hat{S}^2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)\right] &= 0\hbar^2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)\right] = 0
\end{aligned} \tag{2.39}$$

onde usamos que $\hat{S}_x\chi_\pm = \pm\frac{1}{2}\hbar\chi_\mp$, $\hat{S}_y\chi_\pm = \pm i\frac{1}{2}\hbar\chi_\mp$ e $\hat{S}_z\chi_\pm = \pm\frac{1}{2}\hbar\chi_\pm$. Por fim, usando uma notação de estado de dois spins como sendo $\chi(s_1, s_2) = |sm_s\rangle$ podemos escrever

$$\begin{aligned}
|11\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\
|10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\
|1-1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle
\end{aligned} \tag{2.40}$$

são os três estados simétricos (sobre permutação) denominados **tripleto**. O outro estado de dois spins é

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \tag{2.41}$$

que é um estado anti-simétrico (sobre permutação) denominado **singleto**.

Com isso, vemos que o estado fundamental do átomo de He é dado por

$$\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi(\boldsymbol{r}_1)\psi(\boldsymbol{r}_2)(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \tag{2.42}$$

portanto um singleto de spin. Tal estado por ser escrito em termos de um determinante na forma de

$$\psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \psi(\boldsymbol{r}_1)\,|\uparrow\rangle & \psi(\boldsymbol{r}_1)\,|\downarrow\rangle \\ \psi(\boldsymbol{r}_2)\,|\uparrow\rangle & \psi(\boldsymbol{r}_2)\,|\downarrow\rangle \end{vmatrix} \tag{2.43}$$