

ESTRUCTURA DE LA MATERIA 3

Serie 4 – Densidad Electrónica

Verano 2008

1. Demostrar que el operador densidad reducido de primer orden para capa cerrada se escribe en términos de los coeficientes atómicos ortogonalizados

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} c_{\mu i} c_{i\nu}^*$$

2. Idem anterior pero considerando $(P)_{\mu\nu} = (P^\alpha)_{\mu\nu} - (P^\beta)_{\mu\nu}$

3. Mostrar que el valor medio de una magnitud independiente del spin como suma de operadores de un electrón

$$\sum_{i=1}^N h(i)$$

está dada por

$$\langle \mathbb{O}_1 \rangle = \sum \sum \mathbb{D}_{\mu\nu} \langle \nu | h | \mu \rangle$$

en la base ortonormal para un determinante irrestricto

4. Utilizar las definiciones de la densidad de spin para mostrar que

$$\int \rho^{spin}(\vec{r}) d^3 r = 2 \langle S_z \rangle$$

5. Utilizando las matrices \mathbb{P} , ${}^1\mathbb{D}$ y \mathbb{S} obtenidas a partir de un cálculo con base mínima para la molécula de agua, se pide:

- Análisis poblacional de Mulliken.
- Análisis poblacional de Löwdin.
- Grado de enlace y de valencia.
- Verificar cuál es el número de electrones del sistema.
- En función de los resultados, identificar los orbitales moleculares en el agua.

$\mathbb{P} =$

	1	2	3	4	5	6	7
1	2.10787	-0.45539	0.00000	0.00000	-0.10813	-0.02245	-0.02245
2	-0.45539	2.00677	0.00000	0.00000	0.60590	-0.05513	-0.05513
3	0.00000	0.00000	2.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4	0.00000	0.00000	0.00000	0.75079	0.00000	-0.55047	0.55047
5	-0.10813	0.60590	0.00000	0.00000	1.17291	-0.48430	-0.48430
6	-0.02245	-0.05513	0.00000	-0.55047	-0.48430	0.62625	-0.18095
7	-0.02245	-0.05513	0.00000	0.55047	-0.48430	-0.18095	0.62625

$\mathbb{S} =$

	1	2	3	4	5	6	7
1	1.00000	0.23670	0.00000	0.00000	0.00000	0.05000	0.05000
2	0.23670	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.45391	0.45391
3	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	-0.29272	0.29272
5	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	-0.24550	-0.24550
6	0.05000	0.45391	0.00000	-0.29272	-0.24550	1.00000	0.25090
7	0.05000	0.45391	0.00000	0.29272	-0.24550	0.25090	1.00000

${}^1\mathbb{D} =$

	1	2	3	4	5	6	7
1	1.99629	0.03271	0.00000	0.00000	-0.04624	-0.04578	-0.04578
2	0.03271	1.71140	0.00000	0.00000	0.40803	0.40395	0.40395
3	0.00000	0.00000	2.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4	0.00000	0.00000	0.00000	1.10075	0.00000	-0.70351	0.70351
5	-0.04624	0.40803	0.00000	0.00000	1.42312	-0.57111	-0.57111
6	-0.04578	0.40395	0.00000	-0.70351	-0.57111	0.88422	-0.01503
7	-0.04578	0.40395	0.00000	0.70351	-0.57111	-0.01503	0.88422

Grado de enlace: $W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} ({}^1\mathbb{D}_{\mu\nu})^2$

Grado de valencia: $V_A = \sum_{B \neq A} W_{AB}$

6. Considerar dos estados del He en la configuración 1s2s, con ϕ_A y ϕ_B los dos orbitales ortogonales.

- Escribir las funciones de onda ${}^1\psi(x_1, x_2)$ y ${}^3\psi(x_1, x_2)$
- En ambos casos, calcular $\rho(x_1)$ y $P(r_1)$
- Repetir los puntos anteriores pero considerando el caso irrestricto, es decir, considerando los orbitales ϕ_X^α y ϕ_X^β (con $X=A, B$)

7. a) Demostrar que para el caso de capa cerrada se tiene:

$$P(r_1) = 2 \sum_{R(\text{ocup})} \phi_R^*(r_1) \phi_R(r_1) \quad \text{y} \quad \Pi(r_1, r_2) = P(r_1)P(r_2) - \frac{1}{2} P(r_2; r_1)P(r_1; r_2)$$

b) ¿Cómo cambian estas expresiones en el caso irrestricto?

c) Teniendo en cuenta que $E = T + V_{en} + V_{ee}$ encontrar una expresión para la energía empleando lo hallado en los ítems anteriores