

Estructura de la materia 3
Serie 5 – Densidad Electrónica.
Cátedra: Marta Ferraro
1^{er} Cuatrimestre de 2006

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

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i(\text{ocu})} c_{\mu i} c_{i\nu}^*$$

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

3. Considerando:

$$\rho^S(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \hat{S}_z(i)$$

Utilice las reglas para evaluar elementos de matriz, y muestre que el valor de expectación de ρ^S para un determinante irrestricto es

$$\langle \rho^S \rangle = \rho^S(\mathbf{R}) = \text{tr}(\mathbf{P}^S \mathbf{A})$$

$$\text{donde } A_{\mu\nu} = \phi_\mu^*(\mathbf{R}) \phi_\nu(\mathbf{R})$$

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

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

está dada por

$$\langle O_1 \rangle = \sum \sum P_{\mu\nu} \langle \nu | h | \mu \rangle$$

en la base ortonormal para un determinante irrestricto

5. Utilizar las definiciones de la densidad de espín para mostrar que

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

6. Utilizando las matrices P, D y 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.

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

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

$S^{1/2} P S^{1/2} = D$

	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 (para Lowdin): $W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (D_{\mu\nu} D_{\nu\mu})$

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

7. 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 $X = A, B$)

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

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

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

c) Empleando lo hallado en los ítem anteriores, muestre que la energía electrónica puede escribirse:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} [P_{\mu\nu}^T h_{\mu\nu} + P_{\nu\mu}^\alpha F_{\mu\nu}^\alpha + P_{\nu\mu}^\beta F_{\mu\nu}^\beta]$$

donde $h_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) | \phi_\nu \rangle$, $F_{\mu\nu}^\alpha = \langle \phi_\mu \alpha | f | \phi_\nu \alpha \rangle$ y $F_{\mu\nu}^\beta = \langle \phi_\mu \beta | f | \phi_\nu \beta \rangle$.