Serie 5

Distribución Electrónica - Matrices de Densidad Reducidas (RDM)

1. Dado un estado

$$|K>= |\chi_1\chi_2\ldots\chi_N>= a_1^\dagger a_2^\dagger \ldots a_N^\dagger \mid >$$

Mostrar que

$$< K|a_i^\dagger a_j|K>= 1 \Leftrightarrow i=j \;\; y \;\; i \,\varepsilon\, \{1,2,\ldots N\}$$

y cero en otro caso.

2. Sea $|\Psi_o = |\chi_1\ldots\chi_a\chi_b\ldots\chi_N>$ la función de estado del estado fundamental de Hartree-Fock. Mostrar que:

a) $a_r|\Psi_o>=<\Psi_o|a_r^\dagger = 0$

b) $a_a^\dagger|\Psi_o>=<\Psi_o|a_a = 0$

c) $|\Psi_a^r>= a_r^\dagger a_a|\Psi_o>$

d) $<\Psi_a^r| = <\Psi_o|a_a^\dagger a_r$

3. Mostrar que:

a) $<\Psi_a^r|\mathbf{O}_1|\Psi_o>= \sum_{i,j} <i|\mathbf{h}|j><\Psi_o|a_a^\dagger a_r a_i^\dagger a_j|\Psi_o>=<r|\mathbf{h}|a>$

b) $<\Psi_a^r|\mathbf{O}_2|\Psi_o>= \sum_b^N <rb||ab>$

4. Mostrar que en la aproximación de Hartree-Fock de capa cerrada las RDM de orden 1 y 2 se escribe en forma matricial libre de spin como:

i. ${}^1D_i^k = 2\,\nu_i\,\delta_{ik}$ en la base molecular

ii. ${}^1D_{\mu\nu} = 2\sum_{i=1}^{occ} c_{i\mu}^* c_{i\nu}$ en la base atómica

iii. ${}^2D^{ij}_{kl} = \ 2\ \nu_i\nu_j\ \left[\delta_{ik}\delta_{jl} - \frac{1}{2}\delta_{il}\delta_{jk}\right]$ en la base molecular

iv. ${}^2D_{\mu\nu,\lambda\sigma} = \ \frac{1}{2}\left[{}^1D_{\mu\lambda}\ {}^1D_{\nu\sigma} - \frac{1}{2}\ {}^1D_{\mu\sigma}\ {}^1D_{\nu\lambda}\right]$ en la base atómica

5. Siendo el operador de 1-electrón $\mathbf{O}_1 = \ \sum_{i=1}^{N} \mathbf{h}(i)$ mostrar que

i. $< \Phi^N|\mathbf{O}_1|\Phi^N >= \ \int dx_1\ \ [\mathbf{h}(x_1)\ {}^1\mathbf{D}(x_1|x_1')]_{x_1=x_1'}$

donde $[\ ]_{x_1=x_1'}$ significa que x_1' se hace igual a x_1 después que $\mathbf{h}$ opera sobre ${}^1\mathbf{D}$.

ii. $< \Phi^N|\mathbf{O}_1|\Phi^N >= \ tr\,(\mathbf{h}\ {}^1\mathbf{D})$

donde $\mathbf{h}_{ij} \ =< i|\mathbf{h}|j >$, es decir el valor medio de un operador de 1-partícula se expresa solo en términos de la ${}^1\mathbf{D}$.

6. Escribir la expresión de la energía de un sistema con interacciones de a pares en términos de las ${}^1D$ y ${}^2D$.

7. Mostrar que en segunda cuantificación:

i. ${}^1\mathbf{D}_{ij} = < \Phi^N|a_i^\dagger a_j|\Phi^N >$

ii. En la aproximación de Hartree-Fock vale: ${}^1\mathbf{D}_{ij} = \ \nu_i\delta_{ij}$ donde ν_i es el número de ocupación del orbital i-ésimo y su valor es 0 o 1 según sea ocupado o vertual respectivamente.

8. Mostrar que contribuciones son no nulas en las expresiones de las RDM de transición ${}^1D^{\Lambda\Omega}$ y ${}^2D^{\Lambda\Omega}$ en los casos:

a) Λ y Ω idénticos;

b) Λ y Ω difieren solo en un spin-orbital;

c) Λ y Ω difieren en solo dos spin-orbitales.

Nota: Λ y Ω son funciones de estado representadas por un solo determinante de Slater.

9. Considere los operadores de campo (operadores de aniquilación y creación en representación de coordenadas) según:

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_k \phi_k(\mathbf{x})\ a_k$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_k \phi_k^*(\mathbf{x})\ a_k^\dagger$$

donde $\{\phi_k\}$ es un conjunto completo de funciones de 1-partícula del espacio.

Nota: en particular puede ser la base de spin-orbitales moleculares. Luego, mostrar que

$$^1D(x|x') = < \Psi|\psi^\dagger(\mathbf{x}')\psi(\mathbf{x})|\Psi >$$

y

$$^2D(x_1 x_2|x_1' x_2') = < \Psi|\psi^\dagger(\mathbf{x}_1')\psi^\dagger(\mathbf{x}_2')\psi(\mathbf{x}_2)\psi(\mathbf{x}_1)|\Psi >$$

Cuales son los elementos de matriz de estas RDM? Cual es su interpretación física.

10. Introduciendo de manera explícita la variable de spin en los operadores de campo del Problema anterior según:

$$\psi^\sigma(\mathbf{x}) = \sum_k \phi_k^\sigma(\mathbf{x})\ a_k^\sigma \qquad\qquad (\sigma = \alpha, \beta)$$

mostrar que en un autoestado del operador $\mathbf{S}_z$, 1- y 2-RDM se dividen en 2 y 6 componentes respectivamente. Cuales?

Nota: $2\mathbf{S}_z = \mathbf{N}^\alpha - \mathbf{N}^\beta$; $\mathbf{N}^\sigma = \sum_l a_l^{\sigma\,\dagger} a_l^\sigma$.

11. Sea un operador dependiente del spin expresado como suma de operadores mon-electrónicos según:

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

Mostrar mediante el uso de las reglas para evaluar los elementos de matriz, que el valor medio de ρ_{spin} para un determinante irrestricto es

$$< \rho_{spin} >= \rho_{spin}(\vec{R}) = \; tr(\mathbf{P}^{spin} \; \mathbf{A})$$

donde $\mathbf{A}_{\mu\nu} = \; \phi^*_\mu(\vec{R})\phi_\nu(\vec{R})$ y $\mathbf{P}^{spin} = \; \mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\beta$

12. Utilizando la definición de la densidad de spin, mostrar que

$$\int \, d\tau \; \rho^{spin}(\vec{r}) = \; 2 \; < \mathbf{S}_z >$$