Serie 2

Funciones de Estado de Muchos Electrones, Operadores y Elementos de Matriz

1. Dadas dos funciones de estado espaciales de una partícula $\phi_1(\vec{r})$ y $\phi_2(\vec{r})$ pueden construirse funciones antisimétricas de dos partículas teniendo en cuenta las funciones de spin α y β y que cada función total está factorizada en una parte espacial por otra de spin.

i. Hacer todas las combinaciones posibles;

ii. Para cada combinación observe la simetría de la parte espacial y de spin y relacionela con el valor que surge de aplicarle $\mathbf{S}^2$ y $\mathbf{S}_z$. Son estas últimas, relaciones de autovalores?

iii. Observar si cada una de ellas se puede expresar como un único determinante de Slater.

2. Dado un conjunto de K funciones espaciales ortonormales $\{\chi_i^\alpha;\ i = 1,\ldots,K\}$ y otro conjunto también de K funciones espaciales ortonormales $\{\chi_k^\beta;\ k = 1,\ldots,K\}$, tales que el primer conjunto no es ortogonal al segundo, según:

$$\int d\vec{r}\, \chi_i^\alpha(\vec{r})^*\, \chi_k^\beta(\vec{r}) = \mathbf{S}_{ik}$$

donde $\mathbf{S}$ es la matriz de "overlap". Mostrar que el conjunto $\{\chi_i\}$de los $2K$ spin-orbitales construidos por multiplicación de los χ_i^α por la función de spin α y los χ_j^β por ls función de spin β de la forma

$$\chi_{2i-1}(\vec{x}) = \chi_i^\alpha(\vec{r})\alpha(\omega); \qquad \chi_{2i}(\vec{x}) = \chi_i^\beta(\vec{r})\beta(\omega) \qquad i = 1,\ldots,K$$

es un conjunto ortonormal.

3. Mostrar que el producto de Hartree $\Psi^{HF}(\vec{x}_1,\ldots,\vec{x}_N) = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2)\ldots\chi_k(\vec{x}_N)$ es autofunción del Hamiltoniano $\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i$ con autovalor dado por $E = \epsilon_i + \epsilon_j + \ldots + \epsilon_k$. Donde $\mathbf{h}_i\chi_i(\vec{x}_i) = \epsilon_i\chi_i(\vec{x}_i)$.

4. Mostrar que $\Psi^{HF}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = 2^{-1/2}[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)]$ está normalizada.

5. Suponiendo que los spin-orbitales χ_i y χ_j son autofunciones del operador mono-electrónico $\mathbf{h}$ con autovalores ϵ_i y ϵ_j de la siguiente manera: $\mathbf{h}_i\chi_j(i) = \epsilon_j\chi_j(i)$, mostrar que los productos de Hartree $\Psi_{12}^{HF}(1,2) = \chi_i(1)\chi_j(2)$ y $\Psi_{21}^{HF}(1,2) = \chi_j(1)\chi_i(2)$ y la función de estado $\Psi^{HF}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = 2^{-1/2}[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)]$ son autofunciones del Hamiltoniano de partícula independiente $\mathbf{H} = \mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2$ y tienen el mismo autovalor $\epsilon_i + \epsilon_j$.

6. Demostrar que el operador permutación $\mathbf{P}$ es unitario.

7. Mostrar que el operador $\mathbf{A}$ definido por

$$\mathbf{A} = (N!)^{-1/2} \sum(-1)^p \mathbf{P}$$

es autoadjunto.

8. Demostrar que el operador antisimetrización es un proyector.

9. Sea un operador $\mathbf{G}$ que conmuta con el proyector $\mathbf{O}_A$ y por lo tanto también con $\mathbf{A}$. Encontrar una relación que permita evaluar el valor medio de este operador con respecto a funciones de estado determinantales.

10. Considerar los determinantes de Slater (notación de Dirac)

$$|K> = |\chi_i\chi_j> \quad y \quad |L> = |\chi_k\chi_l>$$

y demostrar que $<K|L> = \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}$. Decir en que casos el "overlap" no será nulo y cual es el significado de este resultado.

11. Dados los orbitales moleculares para la molécula de H_2 por:

$$\chi_1 = [2(1 + \mathrm{S}_{12})]^{-1/2} \ (\phi_1 + \phi_2)$$

$$\chi_2 = [2(1 - \mathrm{S}_{12})]^{-1/2} \ (\phi_1 - \phi_2)$$

Mostrar que forman un conjunto ortonormal.

12. Una base mínima para el benceno consta de 72 spin-orbitales. Calcular la cantidad de funciones determinantales quese pueden formar con ellos. Es el tamaño de la matriz

CI igual o menor a esta dimensión? Porqué? Cuantos determinantes monoexcitados hay? Y doblemente excitados?

13. Mostrar que la matriz de CI completa para la molécula de H_2 en base mínima es:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} <1|\mathbf{h}|1> + \ <2|\mathbf{h}|2> + \ <12||12> & <12||34> \\ <34||12> & <3|\mathbf{h}|3> + \ <4|\mathbf{h}|4> + \ <34||34> \end{pmatrix}$$

y que es hermítica.

$\mathcal{H}$
$<K|K>$

14. Si $|K>= \ |\chi_1\chi_2\chi_3>$ es un determinante de Slater, mostrar que [redacted] $= <1|\mathbf{h}|1> + \ <2|\mathbf{h}|2> + \ <3|\mathbf{h}|3> + \ <12||12> + \ <13||13> + \ <23||23>$.

15. Mostrar que $<\Psi_a^r|\mathbf{O}_1|\Psi_b^s>$ vale:

$$\begin{array}{ll} = \ 0 & si \ \ a \neq b, \ r \neq s \\ = <r|\mathbf{h}|s> & si \ \ a = b, \ r \neq s \\ = \ - <b|\mathbf{h}|a> & si \ \ a \neq b, \ r = s \\ = \ \sum_c^N <c|\mathbf{h}|c> \ - <a|\mathbf{h}|a> \ + <r|\mathbf{h}|r> & si \ \ a = b, \ r = s \end{array}$$

16. La energía del estado fundamental de Hartree-Fock para un sistema de N electrones es $E_o^N =< \Psi_o^N|\mathbf{H}|\Psi_o^N>$. Considerando un estado ionizado del sistema, en el cual un electrón ha sido sacado del spin-orbital χ_a, con energía $E_a^{N-1} =< \Psi_a^{N-1}|\mathbf{H}|\Psi_a^{N-1}>$ donde $|\Psi_a^{N-1}>$ es un determinante con todos los spin-orbitales ocupados menos el χ_a,

$$|\Psi_a^{N-1}>= \ |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{a-1}\chi_{a+1}\cdots\chi_N>$$

Demostrar, usando las reglas, que la energía necesaria para este proceso de ionización es:

$$E_o^N - \ E_a^{N-1} = <a|\mathbf{h}|a> + \sum_b^N <ab||ab>$$

5

17. Generalizar el resultado del Problema [redacted] para un determinante de Slater $|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k>$ formado por spin-orbitales los cuales son autofunciones de un operador mono-electrónico $\mathbf{h}$

como se utilizó en el citado ejercicio, es decir que este es una autofunción del Hamiltoniano de partícula independiente con autovalor $\epsilon_i + \epsilon_j + \ldots + \epsilon_k$.

18. Mostrar que mediante la integración de las coordenadas de spin, la matriz CI para el sistema modelo H_2 en base mínima es

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 2\,(1|\mathbf{h}|1) + \;(11|11) & (12|12) \\ (21|\text{[redacted]}) & 2\,(2|\mathbf{h}|2) + \;(22|22) \end{pmatrix}$$

21

19. a) Probar las siguientes propiedades de las integrales coulombianas y de intercambio

i. $J_{ii} = K_{ii}$ ii. $J^*_{ij} = J_{ij}$ iii. $J_{ij} = J_{ji}$

iv. $K^*_{ij} = K_{ij}$ v. $K_{ij} = K_{ji}$

b) Mostrar que para orbitales espaciales reales

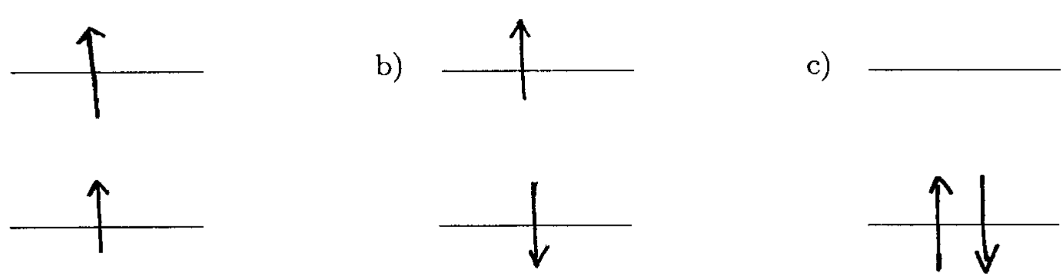
$K_{ij} = (ij|ij) = (ji|ji) =< ii|jj >=< jj|ii >$

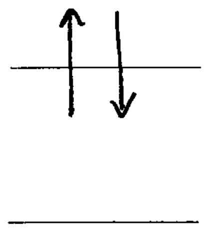
20. Mostrar que la matriz CI completa para el sistema modelo H_2 en base mínima es

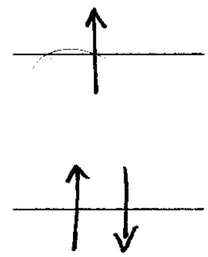
$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 2\;h_{11} + \;J_{11} & K_{12} \\ K_{12} & 2\;h_{22} + \;J_{22} \end{pmatrix}$$

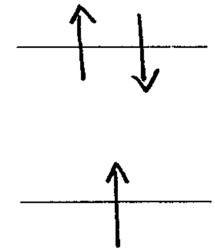
21. Calcular por simple inspección la energía de los estados cuya función de estado es unideterminantal y está dada simbólicamente por:

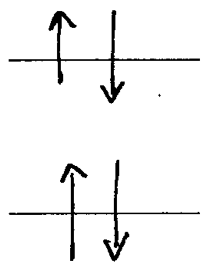
a) b) c)



d) 

e) 

f) 

g) 

† 22. 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.

† 23. 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) $<\Psi_a^r| = <\Psi_o|a_a^\dagger a_r$

† 24. Mostrar que:

† se dejan x ahora

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

25. a) Encontrar las representaciones matriciales de los operadores de spin: $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{S}_z$, $\mathbf{S}_+$ y $\mathbf{S}_-$ en la base $\{|\alpha >, |\beta >\}$.

b) Mostrar la validez de las igualdades:

i. $\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_+\mathbf{S}_- - \mathbf{S}_z + \mathbf{S}_z^2$ ii. $\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_-\mathbf{S}_+ + \mathbf{S}_z + \mathbf{S}_z^2$

en esas representaciones.

26. Probar que:

$$\mathbf{S}_z\ |\chi_i\chi_j\cdots\chi_k >= \frac{1}{2}\ (N^\alpha - N^\beta)\ |\chi_i\chi_j\cdots\chi_k >$$

Hint: usar la expansión del determinante de Slater y notar que $\mathbf{S}_z$ es invariante ante cualquier permutación de los nombres de los electrones, es decir conmutan con el operador de permutación $\mathbf{P}_n$.

27. Probar que:

$$\mathbf{S}^2\ |\chi_i\overline{\chi}_i\chi_j\overline{\chi}_j\cdots\chi_k\overline{\chi}_k >= 0$$

Hints: a) $\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_+\mathbf{S}_- - \mathbf{S}_z + \mathbf{S}_z^2$

b) a partir de un resultado anterior solo es suficiente mostrar que $\mathbf{S}_+\ |\chi_i\overline{\chi}_i\chi_j\overline{\chi}_j\cdots\chi_k\overline{\chi}_k >= 0$

c) usar la expansión de un determinante de Slater y notar que $\mathbf{S}_+$ conmuta con el operador e permutación.

d) $\mathbf{S}_+|\chi\ \alpha >= 0$;

e) finalmente, $\mathbf{S}_+|\chi\ \beta >= |\chi\ \alpha >$, pero el determinante se anula porque tiene dos columnas idénticas.

28. Utilizar $\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_-\mathbf{S}_+ + \mathbf{S}_z + \mathbf{S}_z^2$ para mostrar que:
$|^1\Psi_1^2>$ es un singlete; mientras que $|^3\Psi_1^2>$, $|^3\Psi_1^{\bar{2}}>$ y $|^3\Psi_{\bar{1}}^2>$ son tripletes.

29. Mostrar que:

$$<^1\Psi_1^2|\mathbf{H}|^1\Psi_1^2> = h_{11} + h_{22} + J_{12} + K_{12}$$

$$<^3\Psi_1^2|\mathbf{H}|^3\Psi_1^2> = h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$$

Notar que la energía del triplete es más baja que la del singlete.