Serie 5

Distribución Electrónica - Matrices de Densidad Reducidas (RDM)

1. 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 no ortogonal

   iii. ${}^2D_{kl}^{ij} = 2\ \nu_i \nu_j\ [\delta_{ik}\delta_{jl} - \frac{1}{2}\delta_{il}\delta_{jk}]$ 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 no ortogonal

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

3. 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.

4. 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

$$^2D(x_1x_2|x_1'x_2') = < \Psi|\psi^\dagger(\mathbf{x}_1')\psi^\dagger(\mathbf{x}_2')\psi(\mathbf{x}_2)\psi(\mathbf{x}_1)|\Psi >$$

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

5. 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: $2\mathbf{S}_z = \mathbf{N}^\alpha - \mathbf{N}^\beta$; $\mathbf{N}^\sigma = \sum_l a_l^{\sigma\,\dagger} a_l^\sigma$.

Sea un operador dependiente del spin expresado como suma de operadores monelectrónicos 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 $\mathbf{P}^{spin} = \mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\beta$

6. Mostrar que los valores medios de una magnitud independiente del spin expresados como suma de operadores mono-electrónicos según:

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

está dado por

$$< \mathbf{O}_1 >= \sum_{\mu\nu} {}^1\mathbf{D}_{\mu\nu} \; (\nu|\mathbf{h}|\mu)$$

en la base ortonormal. Discutir para los casos determinantes restrictos e irrestrictos.

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

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