

Estructura de la Materia 3

Serie 6: Segunda Cuantificación - Valores medios - Propiedades - Densidades

1. Dado un estado mono-determinantal,

$$|K\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger \dots a_N^\dagger | \rangle$$

Mostrar que

$$\langle K | a_i^\dagger a_j | K \rangle = 1 \Leftrightarrow i = j \text{ y } i \in \{1, 2, \dots, N\}$$

y cero en cualquier otro caso.

2. Sea una función combinación lineal de determinantes de Slater spin-adaptada de tipo,

$$|\Psi\rangle = \sum_A^{K_D} C_A |\Phi_A\rangle$$

donde K_D es la dimensión del subespacio de Hilbert de N-partículas (número de determinantes que expanden la función). Calcular los valores de las expresiones siguientes,

a) $\mathbb{N} = \sum_k a_k^\dagger a_k$

b) $a_i^\dagger a_i$

\mathbb{N} operador número de partículas y $a_k^\dagger a_k$ el operador número de partículas en el spin-orbital k-ésimo, en función de los coeficientes de la expansión.

3. Mostrar que:

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

b) $\langle \Psi_a^r | \mathbf{O}_2 | \Psi_o \rangle = \sum_b^N \langle r b | | a b \rangle$

4. Halle los anticonmutadores $\{a_k^\dagger a_l, a_m\}$ y $\{a_k^\dagger a_l, a_m^\dagger\}$

5. Muestre que el operador,

$$\mathbb{N} = \int dx \Psi^\dagger(x) \Psi(x)$$

es la representación de coordenadas del operador número de partículas. Para ello, utilice la expansión de cada operador de campo $\Psi(x)$ como $\Psi(x) = \sum_j \phi_j(x) a_j^\dagger$ donde $\phi_j(x)$ son las funciones de la base de spin-orbitales. Cual sería el operador que representa la densidad de partículas?

6. Muestre que,

a) $\mathbb{N}\Psi(x) = \Psi(x) (\mathbb{N} - \mathbb{I})$

b) Sean h y U , los operadores de 1- y 2-partículas del Hamiltoniano, respectivamente. Muestre que, $[h, \mathbb{N}] = [U, \mathbb{N}] = 0$

7. Mostrar que en la aproximación de Hartree-Fock de capa cerrada las $p - RDM$ 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. ${}^2D_{kl}^{ij} = 2 \nu_i \nu_j [\delta_{ik} \delta_{jl} - \frac{1}{2} \delta_{il} \delta_{jk}]$ en la base molecular

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

Sugerencia: Partir de la definición de matrices o "kernels" de densidad definidos por

$${}^pD(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_p | \mathbf{x}'_1 \dots \mathbf{x}'_p) = \int d\mathbf{x}_{(p+1)} \dots d\mathbf{x}_N \Psi^{N*}(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_p \mathbf{x}_{(p+1)} \dots \mathbf{x}_N) \\ \Psi^N(\mathbf{x}'_1 \dots \mathbf{x}'_p \mathbf{x}_{(p+1)} \dots \mathbf{x}_N)$$

luego integrar las variables necesarias y finalmente integrar las variables de spin ω) en $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$

8. Mostrar que en segunda cuantificación:

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

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 virtual respectivamente.

9. Escribir la expresión de la energía de un sistema con interacciones de a pares en términos de las 1D y 2D .

10. 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.

11. 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

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

y

$${}^2D(x_1x_2|x'_1x'_2) = \langle \Psi | \psi^\dagger(\mathbf{x}'_1)\psi^\dagger(\mathbf{x}'_2)\psi(\mathbf{x}_2)\psi(\mathbf{x}_1) | \Psi \rangle$$

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

12. Determinar los operadores de spin en segunda cuantización. Como se escribe la densidad de spin?

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

13. Determinar las ocupaciones de cada uno de los orbitales moleculares, ${}^1\mathbf{D}_{1\bar{1}}$ y ${}^1\mathbf{D}_{2\bar{2}}$, y las de los orbitales naturales n_1, n_2 para el modelo de la molécula de H_2 en base mínima.