Estructura de la Materia 3

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

1. Dado un estado mono-determinantal,

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

Mostrar que

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

y cero en cualquier otro caso otro caso.

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

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

4. 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.

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

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

$$|\Psi >= \sum_{A}^{K_D} C_A|\Phi_A >$$

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.

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. ${}^2D_{kl}^{ij} = \; 2 \; \nu_i\nu_j \; \left[\delta_{ik}\delta_{jl} - \frac{1}{2}\delta_{il}\delta_{jk}\right]$ 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

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

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

$$\Psi^N(\mathbf{x'}_1 \ldots \mathbf{x'}_p \; \mathbf{x}_{(p+1)} \ldots \mathbf{x}_N)$$

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

8. 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.

9. Determinar los operadores de spin en segunda cuantización. Como se escribe la densidad de spin?
Nota: $2\mathbf{S}_z = \mathbf{N}^\alpha - \mathbf{N}^\beta$; $\mathbf{N}^\sigma = \sum_l a_l^{\sigma\,\dagger} a_l^\sigma$.

10. 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.

11. 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?

12. 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, $[h,\mathbb{N}] = [U,\mathbb{N}] = 0$