Serie 2	Funciones de estado de muchos electrones, operadores y elementos de matriz	HOJA FECHA

1.

Funciones espaciales (1 partícula) $\rightarrow \{\phi_1(\vec{r}), \phi_2(\vec{r})\}$, spin $\rightarrow \{\alpha(\omega), \beta(\omega)\}$ $K=2 \rightarrow \psi_i$ con $i=1,2$

1.

$$\chi_1(\vec{x}) = \underbrace{[a\,\phi_1(\vec{r}) + b\,\phi_2(\vec{r})]}_{\psi_1}\alpha(\omega)$$ → spin-orbital de una partícula

$$\chi_2(\vec{x}) = [a\,\phi_1(\vec{r}) + b\,\phi_2(\vec{r})]\beta(\omega)$$

$$\chi_3(\vec{x}) = [a'\,\phi_1(\vec{r}) + b'\,\phi_2(\vec{r})]\alpha(\omega)$$

$$\chi_4(\vec{x}) = [a'\,\phi_1(\vec{r}) + b'\,\phi_2(\vec{r})]\beta(\omega)$$

$$\Psi^{HP}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) \rightarrow \phi^{SD}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix}$$

$$\phi^{SD}_{I}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) - \chi_2(\vec{x}_1)\chi_1(\vec{x}_2)\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) - \psi_1(1)\beta(1)\psi_1(2)\alpha(2)\big)$$

$$\Psi^{HP}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_3(\vec{x}_2) \rightarrow$$

$$\phi^{SD}_{II}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_1(\vec{x}_1)\chi_3(\vec{x}_2) - \chi_3(\vec{x}_1)\chi_1(\vec{x}_2)\right]$$

$$\Psi^{HP}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_4(\vec{x}_2) \rightarrow$$

$$\phi^{SD}_{III}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_1(\vec{x}_1)\chi_4(\vec{x}_2) - \chi_4(\vec{x}_1)\chi_1(\vec{x}_2)\right]$$

$$\Psi^{HP}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \chi_2(\vec{x}_1)\chi_3(\vec{x}_2) \rightarrow$$

$$\phi^{SD}_{IV}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_2(\vec{x}_1)\chi_3(\vec{x}_2) - \chi_3(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)\right]$$

$$\Psi^{HP}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \chi_2(\vec{x}_1)\chi_4(\vec{x}_2) \rightarrow$$

$$\Psi^{HP}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \chi_3(\vec{x}_1)\chi_4(\vec{x}_2) \rightarrow$$

NOTA

$$\phi^{SD}_{(I)}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) - \psi_1(1)\beta(1)\psi_1(2)\alpha(2) \right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\left(\psi_1(1)\psi_1(2)\right)}_{\text{simétrica}} \underbrace{\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right]}_{\text{antisimétrica}}$$

$$S_z\phi_{(I)} = (\ldots)\left[\tfrac{1}{2}\alpha(1)\beta(2) + \tfrac{1}{2}\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\tfrac{1}{2}\beta(2) - \beta(1)\tfrac{1}{2}\alpha(2)\right]$$

$$S_z\phi_{(I)} = 0$$

$$S^2\phi_{(I)} = (\ldots)\left(S_1^2 + S_2^2 + S_{1-}S_{2+} + S_{1+}S_{2-} + 2S_{1z}S_{2z}\right)(\alpha\beta - \beta\alpha)$$

$$= (\ldots)\left(\tfrac{3}{4}[\alpha\beta - \beta\alpha] + \tfrac{3}{4}[\alpha\beta - \beta\alpha] + \beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)\right.$$

$$\left. + \underbrace{2S_{1z}\left(\tfrac{1}{2}\alpha\beta - \tfrac{1}{2}\beta\alpha\right)}_{2\left(-\frac{1}{4}\alpha\beta + \frac{1}{4}\beta\alpha\right)}\right) = 0 \rightarrow$$

Dan ambos 0

$\Rightarrow \boxed{\phi_I \text{ es singlete}}$

$\rightarrow \boxed{S=0}$

$$\phi^{SD}_{II}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\alpha(2) - \psi_2(1)\alpha(1)\psi_1(2)\alpha(2)\right]$$

$x_1 x_2 - x_2 x_1$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\underbrace{\left[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)\right]}_{\text{antisimétrica}}\underbrace{\left[\alpha(1)\alpha(2)\right]}_{\text{simétrica}}$$

$$S_z\phi_{II} = (\ldots)\left[\tfrac{1}{2}\alpha(1)\alpha(2) + \tfrac{1}{2}\alpha(1)\alpha(2)\right]$$

$$S^2\phi_{II} = (\ldots)\left(\qquad \right)(\alpha(1)\alpha(2))$$

$$= (\ldots)\left[\tfrac{3}{4}\alpha(1)\alpha(2) + \tfrac{3}{4}\alpha(1)\alpha(2) + 2S_{1z}\left(\tfrac{1}{2}\alpha(1)\alpha(2)\right)\right]$$

$$S^2\phi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_{spa}\rangle\left[\tfrac{3}{2}\alpha(1)\alpha(2) + \tfrac{1}{2}\alpha(1)\alpha(2)\right]$$

$$S^2\phi_{II} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_{spa}\rangle|\psi_{spin}\rangle\right) = 2\phi_{II} \Rightarrow$$

$S(S+1) = 2$

$\rightarrow \boxed{S=1}$

triplete

$$\phi^{SD}_{III}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\beta(2) - \psi_2(1)\beta(1)\psi_1(2)\alpha(2)\right]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\right.$$

$$S_z\phi_{III} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(1)\tfrac{1}{2}\alpha(1)\psi_2(2)\beta(2) - \psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\tfrac{1}{2}\beta(2)\right.$$

$$\left. - \psi_2(1)\left(-\tfrac{1}{2}\right)\beta(1)\psi_1(2)\alpha(2) - \psi_2(1)\beta(1)\psi_1(2)\tfrac{1}{2}\alpha(2)\right]$$

$$S_z\phi_{III} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{2}\right](0) = 0$$

NOTA

HOJA

FECHA

2. K funciones espaciales $\{\phi_i^{\alpha}\}$ ortonormales $i=1,\dots,K$

K funciones espaciales $\{\phi_i^{\beta}\}$ ortonormales $i=1,\dots,K$

~~pero~~ $$\int d\vec{r}\; \phi_i^{\alpha}(\vec{r})^* \phi_j^{\beta}(\vec{r}) = S_{ij}$$

$\{\chi_i$ de $2K$ spin orbitales$\}$

$$\chi_{2i-1} = \phi_i^{\alpha}(\vec{r})\,.\,\alpha(\omega) \qquad \chi_{2i} = \phi_i^{\beta}(\vec{r})\,.\,\beta(\omega) \qquad i=1,\dots,K$$

$$\begin{aligned}
\int d\vec{x}\; \chi_{2i-1}^*(\vec{x})\,.\,\chi_{2i-1} &= \iint d\vec{r}\, d\omega\; \phi_i^{\alpha *}(\vec{r})\, \alpha^*(\omega)\, \phi_i^{\alpha}(\vec{r})\, \alpha(\omega) \\
&= \int d\vec{r}\; \phi_i^{\alpha}(\vec{r})^* \phi_i^{\alpha}(\vec{r}) \int d\omega\; \alpha^*(\omega)\, \alpha(\omega) \\
&= \langle \phi_i^{\alpha} | \phi_i^{\alpha} \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle = 1
\end{aligned}$$

pues $\phi_i^{\alpha}(\vec{r})$, $\alpha(\omega)$ son ortonormales

$$\begin{aligned}
\int d\vec{x}\; \chi_{2i}^*(\vec{x})\, \chi_{2i}(\vec{x}) &= \iint d\vec{r}\, d\omega\; \phi_i^{\beta}(\vec{r})^* \beta^*(\omega)\, \phi_i^{\beta}(\vec{r})\, \beta(\omega) \\
&= \int d\vec{r}\; \phi_i^{\beta}(\vec{r})^* \phi_i^{\beta}(\vec{r}) \int d\omega\; \beta^*(\omega)\, \beta(\omega) \\
&= \langle \phi_i^{\beta} | \phi_i^{\beta} \rangle \langle \beta | \beta \rangle = 1
\end{aligned}$$

pues $\phi_i^{\beta}(\vec{r})$, $\beta(\omega)$ son ortonormales

$$\begin{aligned}
\int d\vec{x}\; \chi_{2i-1}^*(\vec{x})\, \chi_{2j}(\vec{x}) &= \int d\vec{r}\, d\omega\; \phi_i^{\alpha *}(\vec{r})\, \alpha^*(\omega)\, \phi_j^{\beta}(\vec{r})\, \beta(\omega) \\
&= \int d\vec{r}\; \phi_i^{\alpha *}(\vec{r})\, \phi_j^{\beta}(\vec{r}) \int d\omega\; \alpha^*(\omega)\, \beta(\omega) \\
&= S_{ij}\,.\,\langle \alpha | \beta \rangle = 0
\end{aligned}$$

pues $\alpha(\omega)$, $\beta(\omega)$ son ortonormales

Entonces $\{\chi_i\}$ son un conjunto ortonormal

3.

$$\Psi^{HF}(\vec{x}_1,\dots,\vec{x}_N) = \chi_i(\vec{x}_1)\,.\,\chi_j(\vec{x}_2)\dots\chi_k(\vec{x}_N)$$ ← Producto de Hartree

$$\mathbb{H} = \sum_i^N h_i \qquad h_i\,\chi_j(\vec{x}_i) = \varepsilon_j\,\chi_j(\vec{x}_i)$$

$$\begin{aligned}
\mathbb{H}\Psi^{HF} &= \sum_{\ell}^{N} h_{\ell}\left[\chi_i(\vec{x}_1)\,.\,\chi_j(\vec{x}_2)\dots\chi_k(\vec{x}_N)\right] \\
&= \varepsilon_i\,\chi_i(\vec{x}_1)\,.\,\chi_j(\vec{x}_2)\dots\chi_k(\vec{x}_N) + \chi_i(\vec{x}_1)\,\varepsilon_j\,\chi_j(\vec{x}_2)\dots\chi_k(\vec{x}_N)
\end{aligned}$$

NOTA

$$+ \ldots + \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2)\ldots \varepsilon_k \chi_k(\vec{x}_N) =$$

$$= (\varepsilon_i + \varepsilon_j + \ldots + \varepsilon_k)\,\chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2)\ldots\ldots\ldots\chi_k(\vec{x}_N)$$

$$\mathbb{H}\Psi^{HF} = (\varepsilon_i + \varepsilon_j + \ldots + \varepsilon_k)\Psi^{HF} \Rightarrow$$ Ψ^{HF} es autofunción y

$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \ldots + \varepsilon_k$ es el autovalor correspondiente

4.

$$\Psi^{HF}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = 2^{-1/2}\left[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)\right]$$

$$\iint d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \Psi^{HF*}\Psi^{HF} = 2^{-1}\iint d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \left[\chi_i^*(1)\chi_j^*(2) - \chi_j^*(1)\chi_i^*(2)\right]\cdot \left[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)\right]$$

$$= 2^{-1}\iint d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \left[\chi_i^*(1)\chi_j^*(2)\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_i^*(1)\chi_j^*(2)\chi_j(1)\chi_i(2) - \chi_j^*(1)\chi_i^*(2)\chi_i(1)\chi_j(2) + \chi_j^*(1)\chi_i^*(2)\chi_j(1)\chi_i(2)\right]$$

$$= 2^{-1}\int d\vec{x}_1\, \chi_i^*(1)\chi_i(1)\int d\vec{x}_2\, \chi_j^*(2)\chi_j(2)$$
$$- 2^{-1}\int d\vec{x}_1\, \chi_i^*(1)\chi_i(1)\int d\vec{x}_2\, \chi_j^*(2)\chi_i(2)$$
$$- 2^{-1}\int d\vec{x}_1\, \chi_j^*(1)\chi_i(1)\int d\vec{x}_2\, \chi_i^*(2)\chi_j(2)$$
$$+ 2^{-1}\int d\vec{x}_1\, \chi_j^*(1)\chi_j(1)\int d\vec{x}_2\, \chi_i^*(2)\chi_i(2)$$
$$= 2^{-1}\langle\chi_i(1)|\chi_i(1)\rangle\langle\chi_j(2)|\chi_j(2)\rangle$$
$$- 2^{-1}\langle\chi_i(1)|\chi_i(1)\rangle\langle\chi_j(2)|\chi_i(2)\rangle$$
$$- 2^{-1}\langle\chi_j(1)|\chi_i(1)\rangle\langle\chi_i(2)|\chi_j(2)\rangle$$
$$+ 2^{-1}\langle\chi_j(1)|\chi_j(1)\rangle\langle\chi_i(2)|\chi_i(2)\rangle \leftarrow$$ Usamos que χ_k son ortonormales

$$= 2^{-1}\delta_{ii}\delta_{jj} - 2^{-1}\delta_{ii}\delta_{ji} - 2^{-1}\delta_{ji}\delta_{ij} + 2^{-1}\delta_{jj}\delta_{ii} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \Rightarrow$$ $\boxed{\Psi^{HF}(\vec{x}_1,\ldots\vec{x}_N) \text{ está normalizada}}$

Aquí los subíndices i,j son fijos y $i \neq j$, pues de lo contrario $\Psi^{HF} = 0$.

NOTA

HOJA

FECHA

5. $\chi_i, \chi_j \rightarrow h_i \chi_j(i) = \varepsilon_j \chi_j(i)$

$$\Psi_{12}^{HF}(1,2) = \chi_i(1)\chi_j(2)$$

$$\Psi_{21}^{HF}(1,2) = \chi_j(1)\chi_i(2)$$

$$\Psi^{HF}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)\right]$$

son autofunciones de $H = h_1 + h_2$

$$H\Psi_{12}^{HF}(1,2) = (h_1+h_2)\left(\chi_i(1)\chi_j(2)\right) = h_1\chi_i(1)\chi_j(2) + \chi_i(1)h_2\chi_j(2)$$

$$= \varepsilon_i\chi_i(1)\chi_j(2) + \chi_i(1)\varepsilon_j\chi_j(2)$$

$$H\chi_i(1)\chi_j(2) = (\varepsilon_i+\varepsilon_j)\chi_i(1)\chi_j(2)$$

$$\rightarrow \boxed{\Psi_{12}^{HF}(1,2) \text{ es autofunción de } H}$$

$$H\Psi_{21}^{HF}(1,2) = H\chi_j(1)\chi_i(2) = (\varepsilon_j+\varepsilon_i)\chi_j(1)\chi_i(2) \quad \text{(en modo ídem)}$$

$$\boxed{\Psi_{21}^{HF}(1,2) \text{ es autofunción de } H}$$

$$H\Psi^{HF}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[H\left(\chi_i(1)\chi_j(2)\right) - H\left(\chi_j(1)\chi_i(2)\right)\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[(\varepsilon_i+\varepsilon_j)\left(\chi_i(1)\chi_j(2)\right) - (\varepsilon_i+\varepsilon_j)\left(\chi_j(1)\chi_i(2)\right)\right]$$

$$H\Psi^{HF}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = (\varepsilon_i+\varepsilon_j)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)\right] \Rightarrow$$

$$\boxed{\Psi^{HF}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) \text{ es autofunción de } H}$$

Todas son autofunción de H con el mismo autovalor $(\varepsilon_i+\varepsilon_j)$

NOTA

HOJA

FECHA

10.

$|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle \quad , \quad |L\rangle = |\chi_k \chi_l\rangle$ → son determinantes de Slater en notación de Dirac.

$$\langle K|L\rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle$$

$$= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)\right] \middle| \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_k(1)\chi_l(2) - \chi_l(1)\chi_k(2)\right] \right\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\langle \qquad |1,2\rangle\langle 1\,2| \qquad \rangle$$

$$= \frac{1}{2}\int d\vec{x}_1 \int d\vec{x}_2 \left[\chi_i^*(1)\chi_j^*(2) - \chi_j^*(1)\chi_i^*(2)\right]\left[\chi_k(1)\chi_l(2) - \chi_l(1)\chi_k(2)\right]$$

$$= \frac{1}{2}\int d\vec{x}_1 \int d\vec{x}_2 \; \chi_i^*(1)\chi_j^*(2)\chi_k(1)\chi_l(2)$$

$$- \frac{1}{2}\int d\vec{x}_1 \int d\vec{x}_2 \; \chi_i^*(1)\chi_j^*(2)\chi_l(1)\chi_k(2)$$

$$- \frac{1}{2}\int d\vec{x}_1 \int d\vec{x}_2 \; \chi_j^*(1)\chi_i^*(2)\chi_k(1)\chi_l(2)$$

$$+ \frac{1}{2}\int d\vec{x}_1 \int d\vec{x}_2 \; \chi_j^*(1)\chi_i^*(2)\chi_l(1)\chi_k(2)$$

$$= \frac{1}{2}\underbrace{\int d\vec{x}_1\, \chi_i^*(1)\chi_k(1)}_{\delta_{ik}}\underbrace{\int d\vec{x}_2\, \chi_j^*(2)\chi_l(2)}_{\delta_{jl}}$$

$$- \frac{1}{2}\underbrace{\int d\vec{x}_1\, \chi_i^*(1)\chi_l(1)}_{\delta_{il}}\underbrace{\int d\vec{x}_2\, \chi_j^*(2)\chi_k(2)}_{\delta_{jk}}$$

$$- \frac{1}{2}\underbrace{\int d\vec{x}_1\, \chi_j^*(1)\chi_k(1)}_{\delta_{jk}}\underbrace{\int d\vec{x}_2\, \chi_i^*(2)\chi_l(2)}_{\delta_{il}}$$

$$+ \frac{1}{2}\underbrace{\int d\vec{x}_1\, \chi_j^*(1)\chi_l(1)}_{\delta_{jl}}\underbrace{\int d\vec{x}_2\, \chi_i^*(2)\chi_k(2)}_{\delta_{ik}}$$

$$= \frac{1}{2}\delta_{ik}\delta_{jl} - \frac{1}{2}\delta_{il}\delta_{jk} - \frac{1}{2}\delta_{jk}\delta_{il} + \frac{1}{2}\delta_{jl}\delta_{ik}$$

$$\boxed{\langle K|L\rangle = \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}}$$

Cuando $\delta_{ik}\delta_{jl} \neq \delta_{il}\delta_{jk}$ habrá overlap. Es claro que al ser $\{\chi\}$ ortonormales

$i \neq k$, $i \neq l$ $\quad$ $j \neq l$, $j \neq k$ $\quad \Rightarrow \quad \langle K|L\rangle = 0$

Tendré overlap cuando dos subíndices se repiten en diferentes determinantes

$i = k$, $j = l$ $\quad \Rightarrow \quad \langle K|L\rangle = 1 \cdot 1 - 2\delta_{lk} = 1$

NOTA

$$i=l,\ j=k \Rightarrow \langle K|L\rangle = 2\delta_{lj} - 11 = -1$$

Por el contrario, la otra posibilidad de overlap nulo.

$$i=j,\ k=l \Rightarrow \langle K|L\rangle = 2\delta_{ik} - 2\delta_{ik} = 0$$

Hay overlap cuando:

A) $|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle \quad |L\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle \quad \leftarrow$ Son el mismo determinante $|K\rangle$ y $|L\rangle$ es consecuencia de la ortonormalidad

B) $|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle \quad |L\rangle = |\chi_j \chi_i\rangle \quad \leftarrow$ Son el inverso pues $|K\rangle = -|L\rangle$

11.

$$\chi_1 = [2(1+S_{12})]^{-1/2}(\phi_1+\phi_2) \qquad \{\phi_i\} \text{ es un conjunto NO ortonormal}$$

$$\chi_2 = [2(1-S_{12})]^{-1/2}(\phi_1-\phi_2) \qquad \int d\vec{r}\, \phi_i^* \phi_j = S_{ij}$$

$$\chi_1^* \chi_2 = c_1(\phi_1^*+\phi_2^*)\, c_2(\phi_1-\phi_2) = c_1 c_2(\phi_1^*\phi_1 + \phi_2^*\phi_1 - \phi_1^*\phi_2 - \phi_2^*\phi_2)$$

$$\int d\vec{r}\, \chi_1^* \chi_2 = \int d\vec{r}\, c_1 c_2 (\phi_1^*\phi_1 + \phi_2^*\phi_1 - \phi_1^*\phi_2 - \phi_2^*\phi_2)$$

$$= c_1 c_2 \int d\vec{r}\, |\phi_1|^2 + c_1 c_2 S_{21} - c_1 c_2 S_{12} - c_1 c_2 \int d\vec{r}\, |\phi_2|^2$$

$$= c_1 c_2 S_{11} + c_1 c_2 S_{21} - c_1 c_2 S_{12} - c_1 c_2 S_{22} = 0$$

$$\int d\vec{r}\, \chi_1^* \chi_1 = \int d\vec{r}\, c_1^2 (\phi_1^*\phi_1 + \phi_2^*\phi_1 + \phi_1^*\phi_2 + \phi_2^*\phi_2)$$

$$= c_1^2 S_{11} + c_1^2 S_{21} + c_1^2 S_{12} + c_1^2 S_{22}$$

$$\int d\vec{r}\, \chi_1^* \chi_1 = \frac{S_{11}+S_{21}+S_{12}+S_{22}}{2(1+S_{12})} = \frac{2+2S_{12}}{2(1+S_{12})} = 1$$

$$\Leftrightarrow S_{12} = S_{21} \text{ y } S_{ii} = 1$$

$$\int d\vec{r}\, \chi_2^* \chi_2 = \int d\vec{r}\, c_2^2 (\phi_1^*\phi_1 - \phi_2^*\phi_1 - \phi_1^*\phi_2 + \phi_2^*\phi_2)$$

$$= c_2^2 S_{11} - c_2^2 S_{21} - c_2^2 S_{12} + c_2^2 S_{22}$$

$$\int d\vec{r}\, \chi_2^* \chi_2 = \frac{(S_{11}-S_{21}-S_{12}+S_{22})}{2(1-S_{12})} = \frac{2-2S_{12}}{2(1-S_{12})} = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{\chi_1 \text{ y } \chi_2 \text{ son ortonormales}} \Leftrightarrow \text{vale que } \begin{array}{l} S_{ii} = 1 \\ S_{12} = S_{21} \end{array}$$

Es decir que el conjunto $\{\phi_i\}$ está normalizado pero no es ortogonal

NOTA

		HOJA
		FECHA

12. Base mínima del benceno $\quad$ 72 spin-orbitales ⇒ como binario
↘ 36 funciones $\phi_\mu(\vec{r})$

C_6H_6

$72 = 2K$
$N = 42$
$K = 36$

$$\#\text{ det. Slater} = \binom{2.36}{42} = \frac{72!}{30!\,42!}$$

$$\#\text{ det. Slater} = \frac{72.71.70.69!}{30!\,42!} \approx \boxed{1{,}64.10^{20}}$$

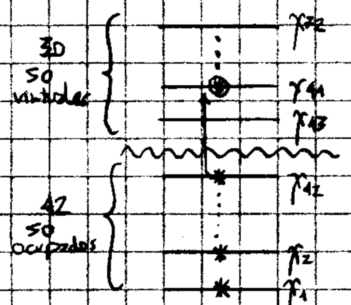
seis $1s^2 2s^2 2p^2$ (cinco) $\quad$ seis $1s^1$ (1)

$30 + 6 = 36$ funciones base

$6.(6e^-)$ $\quad$ $6(1e^-)$

$36 + 6 = 42$

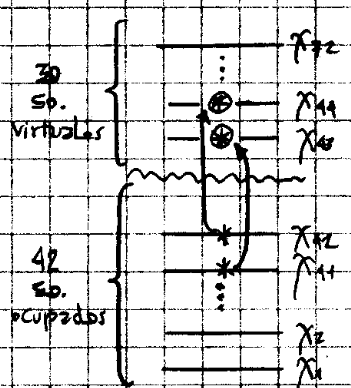
El estado fundamental será un det. de Slater con 42 spin orbitales



Un dado electrón se puede promover a 30 posibles spin-orbitales virtuales, definiendo un estado monoexcitado. Luego

$$\#\text{ Monoexcitados} = 42.30 = \boxed{1260 \text{ monoexcitados}}$$

$$\binom{42}{1}\binom{30}{1}$$



Un dado electrón puede promoverse a 30 posibles spin-orbitales virtuales; un segundo electrón puede promoverse a 29 posibles estados virtuales

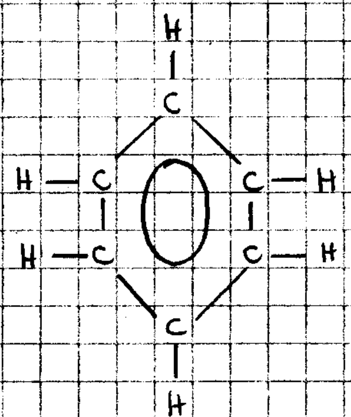
$$\#\text{ doblemente excitados} = \binom{42}{2}\binom{30}{2} = \frac{42!\,30!}{40!\,2!\,2!\,28!} = \frac{\overset{21}{\cancel{42}}.41.\overset{15}{\cancel{30}}.29}{\cancel{2}.\cancel{2}}$$

$$= \boxed{374535 \text{ 2-excitados}}$$

de formas de ~~tomar dos~~ elementos de una bolsa con 42

FULL CI

Como se pueden formar $1{,}64.10^{20}$ funciones determinantales con los 72 spin-orbitales en principio el $\mathcal{H}$ sería una matriz de $1{,}64.10^{20} \times 1{,}64.10^{20}$, pero dada la simetría del benceno (molécula plana) se tendrá que los determinantes deben cumplir ciertas propiedades de simetría, con lo cual algunos de los $1{,}64.10^{20}$ no satisfarán y serán eliminados de la base del $\mathcal{H}$.



Luego, la base CI será menor a esta dimensión.

• NOTA:
Base mínima es considerar una función espacial $\phi(\vec{r})$ por suborbital 'nl' ocupado

NOTA

13. Molécula de H_2 en base mínima $\rightarrow$ 2 átomos de H $\rightarrow$ $\overset{(\text{dos})}{}\;(1s)^{(\text{uno})}$ $\Rightarrow$ dos orb. $\rightarrow K=2$

$$\binom{2K}{N} = \binom{4}{2} = \frac{4!}{2!\,2!} = \frac{4\cdot 3}{2} = \boxed{6 \text{ det. de Slater}}$$

2 electrones $\Rightarrow N=2$

$\boxed{4 \text{ spin\_orbitales}}$

El estado fundamental será un det. de slater con 2 spin orbitales

base $\phi_1(\vec r), \phi_2(\vec r)$ $\rightarrow$

$\{\phi_i\}$ normalizadas
No ortogonales

$$\begin{aligned}
\chi_1 &= \psi_1(\vec r)\cdot\alpha(\omega) = \chi_1(\vec x)\\
\chi_2 &= \psi_1(\vec r)\cdot\beta(\omega) = \chi_2(\vec x)\\
\chi_3 &= \psi_2(\vec r)\cdot\alpha(\omega) = \chi_3(\vec x)\\
\chi_4 &= \psi_2(\vec r)\cdot\beta(\omega) = \chi_4(\vec x)
\end{aligned}$$

$$\psi_1 = a\,\phi_1 + b\,\phi_2$$

$$\psi_2 = a'\,\phi_1 + b'\,\phi_2$$

$$\int d\vec r\, \psi_1^*\psi_1 = 1 = \int d\vec r\,\left(a^*a|\phi_1|^2 + b^*b|\phi_2|^2 + a^*b\,\phi_1^*\phi_2 + b^*a\,\phi_2^*\phi_1\right)$$

$$1 = |a|^2 + |b|^2 + a^*b\,S_{12} + b^*a\,S_{21}$$

$$\int d\vec r\, \psi_2^*\psi_2 = 1 = |a'|^2 + |b'|^2 + a'^*b'\,S_{12} + b'^*a'\,S_{21}$$

$$\int d\vec r\, \psi_1^*\psi_2 = 0 = \int d\vec r\left(a^*a'|\phi_1|^2 + b^*b'|\phi_2|^2 + a^*b'\,\phi_1\phi_2 + b^*a'\,\phi_2\phi_1\right)$$

$$0 = a^*a' + b^*b' + a^*b'\,S_{12} + b^*a'\,S_{21}$$

$$\int d\vec r\, \psi_2^*\psi_1 = 0 = a'^*a + b'^*b + a'^*b\,S_{12} + b'^*a\,S_{21}$$

Usando que los coeficientes son reales se tiene:

$$1 = a^2 + b^2 + ab(S_{12} + S_{21})$$

$$1 = a'^2 + b'^2 + a'b'(S_{12} + S_{21})$$

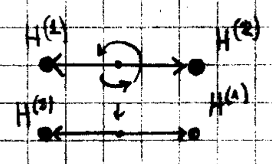
$$0 = aa' + bb' + ab'\,S_{12} + ba'\,S_{21}$$

$$0 = a'a + b'b + a'b\,S_{12} + b'a\,S_{21}$$

Pero $S_{12} = S_{21}$ por ser también ϕ_1, ϕ_2 reales

$$1 = a^2 + b^2 + 2S_{12}ab = a'^2 + b'^2 + 2a'b'S_{12}$$

$$0 = aa' + bb' + S_{12}(ab' + ba') = aa' + bb' + S_{12}(a'b + b'a) \quad \left(\begin{matrix}\text{misma}\\ \text{información}\end{matrix}\right)$$



EL sistema tiene simetría de inversión

$$\phi_1(\vec r) = \phi_2(-\vec r)$$
$$\phi_1(-\vec r) = \phi_2(\vec r)$$
$$\phi_2(-r) = \phi_1(r)$$

Los orbitales atómicos de la base mínima están localizados

$\hookrightarrow \psi_1(\vec r) = \psi_1(-\vec r)$ y $\psi_2(\vec r) = -\psi_2(-\vec r)$

$$a\,\phi_1(\vec r) + b\,\phi_2(\vec r) = a\,\phi_1(-\vec r) + b\,\phi_2(-\vec r)$$
$$= a\,\phi_2(\vec r) + b\,\phi_1(r) \Rightarrow \begin{matrix} a = b\\ a' = -b'\end{matrix}$$

$$1 = 2a^2 + 2S_{12}a^2$$

$$\boxed{b = a = \frac{1}{\sqrt{2}(1+S_{12})^{1/2}}}$$

$$1 = 2a'^2 - 2S_{12}a'^2$$

$$\boxed{a' = \frac{1}{\sqrt{2}(1-S_{12})^{1/2}}}, \quad \boxed{b' = \frac{-1}{\sqrt{2}(1-S_{12})^{1/2}}}$$

La ψ puede ser espacialmente simétrica o antisimétrica ambas posibilidades que llevan a $|\psi(1)|^2 = |\psi(-1)|^2$

NOTA

HOJA

FECHA

La molécula de H_2 en base mínima tiene $|\Phi\rangle = c_1 |1\bar{1}\rangle + c_2 |2\bar{2}\rangle$

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{2} h(i) + \sum_{i<j}^{2} \frac{1}{r_{ij}}$$

ψ_2 —— ; ψ_1 $\uparrow\downarrow$; ψ_2 $\uparrow\downarrow$; ψ_1 ——

Estos hamiltonianos de un electrón son el mismo operador, pero evaluado en dif. coor. electrónicas

$$\mathcal{H} = \underbrace{h(1) + h(2)}_{\mathcal{O}_1} + \underbrace{\frac{1}{r_{12}}}_{\mathcal{O}_2}$$

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \\ \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathcal{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \end{pmatrix}$$

$$|1\bar{1}\rangle = |\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2\rangle$$

$$|2\bar{2}\rangle = |\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle = |\chi_3 \chi_4\rangle$$

Acá la idea era usar las reglas para evaluar los elementos. Pero los guapos hacemos todas las cuentas

* $\mathcal{O}_1$ $(\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle)$

$$\langle \chi_1 \chi_2 | \mathcal{O}_1 | \chi_1 \chi_2 \rangle = \iint d1\, d2 \left(\tilde{\sum} \chi_1^*(1) \chi_2^*(2)\right) [h(1) + h(2)] \left(\tilde{\sum} \chi_1(1) \chi_2(2)\right)$$

$$\overset{(A)}{=} \iint d1\, d2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1^* \chi_2^* - \chi_2^* \chi_1^*]\right) h(1) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1 \chi_2 - \chi_2 \chi_1]\right)$$

$$\overset{(B)}{+} \iint d1\, d2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1^* \chi_2^* - \chi_2^* \chi_1^*]\right) h(2) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1 \chi_2 - \chi_2 \chi_1]\right)$$

donde hemos usado la convención de que el orden de los spin orbitales χ_i indica las coordenadas en forma sucesiva 1, 2.

(A)

$$\frac{1}{2} \iint d1\, d2 \left[\chi_1^* \chi_2^* h_1 \chi_1 \chi_2 - \chi_1^* \chi_2^* h_1 \chi_2 \chi_1 - \chi_2^* \chi_1^* h_1 \chi_1 \chi_2 + \chi_2^* \chi_1^* h_1 \chi_2 \chi_1\right]$$

$$\frac{1}{2} \Big[\int d1\, \chi_1^* h(1) \chi_1 \underbrace{\int d2\, \chi_2^* \chi_2}_{\delta_{22}=1} - \int d1\, \chi_1^* h(1) \chi_2 \underbrace{\int d2\, \chi_2^* \chi_1}_{\delta_{21}=0}$$

$$- \int d1\, \chi_2^* \, \chi_1 \underbrace{\int d2\, \chi_1^* \chi_2}_{\delta_{12}=0} + \int d1\, \chi_2^* \, \chi_2 \underbrace{\int d2\, \chi_1^* \chi_1}_{\delta_{11}=1} \Big]$$

$$\frac{1}{2} \left[\langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle \right]$$

(B) En modo idem (las coordenadas en las cuales integramos son mudas ⇒ dará

$$\frac{1}{2} \left[\langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle \right]$$

NOTA

Luego $\langle \chi_1\chi_2 | \mathcal{O}_1 | \chi_1\chi_2\rangle = \langle \chi_1\chi_2 | h(1)+h(2) | \chi_1\chi_2\rangle = [\langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle]$

* $\mathcal{O}_2$ $(\langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle)$

$$\langle \chi_1\chi_2 | \mathcal{O}_2 | \chi_1\chi_2\rangle = \iint d1\, d2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1^*\chi_2^* - \chi_2^*\chi_1^*)\frac{1}{r_{12}}(\chi_1\chi_2 - \chi_2\chi_1)\right]$$

$$= \frac{1}{2}\iint d1\, d2 \big(\chi_1^*\chi_2^* r_{12}^{-1}\chi_1\chi_2 + \chi_2^*\chi_1^* r_{12}^{-1}\chi_2\chi_1 - \chi_1^*\chi_2^* r_{12}^{-1}\chi_2\chi_1 - \chi_2^*\chi_1^* r_{12}^{-1}\chi_1\chi_2 \big)$$

$$= \frac{1}{2}\Big[\iint d1\, d2\, \chi_1^*(1)\chi_2^*(2) r_{12}^{-1}\chi_1(1)\chi_2(2) + \iint d1\, d2\, \chi_2^*(1)\chi_1^*(2) r_{12}^{-1}\chi_2(1)\chi_1(2) - \iint d1\, d2\, \chi_1^*(1)\chi_2^*(2) r_{12}^{-1}\chi_2(1)\chi_1(2) - \iint d1\, d2\, \chi_2^*(1)\chi_1^*(2) r_{12}^{-1}\chi_1(1)\chi_2(2)\Big]$$

$$= \frac{1}{2}\big[\langle 12|12\rangle + \langle 21|21\rangle - \langle 12|21\rangle - \langle 21|12\rangle\big]$$

Podemos invertir ambos índices (un cambio de variables)

$$= \frac{1}{2}\big[\langle 12|12\rangle 2 - \langle 12|21\rangle 2\big] = \langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle = \langle 12||12\rangle$$

* $\mathcal{O}_1$ $(\langle\Psi_{11}^{22}|\mathcal{H}|\Psi_{11}^{22}\rangle)$

$$\langle \chi_3\chi_4 | \mathcal{O}_1 | \chi_3\chi_4\rangle \overset{Ⓐ}{=} \iint d1\, d2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_3^*\chi_4^* - \chi_4^*\chi_3^*]\, h(1)\, \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_3\chi_4 - \chi_4\chi_3]\right)$$

$\mathcal{O}_1 \to h(1) + h(2)$

$$\overset{Ⓑ}{+} \iint d1\, d2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_3^*\chi_4^* - \chi_4^*\chi_3^*]\, h(2)\, \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_3\chi_4 - \chi_4\chi_3]\right)$$

Para Ⓐ se tiene:

$$\frac{1}{2}\Big[\underbrace{\int d2\, \chi_4^*\chi_4}_{\delta_{44}=1}\int d1\, \chi_3^* h(1)\chi_3 + \underbrace{\int d2\, \chi_3^*\chi_3}_{\delta_{33}=1}\int d1\, \chi_4^* h(1)\chi_4 - \underbrace{\int d2\, \chi_4^*\chi_3}_{\delta_{43}=0}\int d1\, \chi_3^* h(1)\chi_4 - \underbrace{\int d2\, \chi_3^*\chi_4}_{\delta_{34}=0}\int d1\, \chi_4^* h(1)\chi_3\Big] = \frac{1}{2}\big[\langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle\big]$$

Para Ⓑ se tendrá el mismo resultado pues es la misma cuenta sólo que cambiamos las variables de integración 1 y 2 entre sí. Entonces

$$\langle \chi_3\chi_4 | \mathcal{O}_1 | \chi_3\chi_4\rangle = \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle$$

* $\mathcal{O}_2$ $(\langle\Psi_{11}^{22}|\mathcal{H}|\Psi_{11}^{22}\rangle)$

$$\langle \chi_3\chi_4 | \mathcal{O}_2 | \chi_3\chi_4\rangle = \iint d1\, d2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_3^*\chi_4^* - \chi_4^*\chi_3^*]\, r_{12}^{-1}\, \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_3\chi_4 - \chi_4\chi_3]\right)$$

$$= \frac{1}{2}\iint d1\, d2 \big(\chi_3^*\chi_4^* r_{12}^{-1}\chi_3\chi_4 + \chi_4^*\chi_3^* r_{12}^{-1}\chi_4\chi_3 - \chi_3^*\chi_4^* r_{12}^{-1}\chi_4\chi_3 - \chi_4^*\chi_3^* r_{12}^{-1}\chi_3\chi_4 \big)$$

NOTA

HOJA *

FECHA

Se puede ver que ésta es la misma integral que resolvimos en $\mathcal{O}_2$ de $\langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle$ si cambiamos las etiquetas $1\rightarrow 3$ $2\rightarrow 4$, con lo cual

$$\langle\chi_3\chi_4|\mathcal{O}_2|\chi_3\chi_4\rangle = \langle 34|34\rangle - \langle 34|43\rangle$$

* $\mathcal{O}_1$ $\left(\langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_{12}^{34}\rangle\right)$

$$\langle\chi_1\chi_2|\mathcal{O}_1|\chi_3\chi_4\rangle = \iint d1\,d2\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1^*\chi_2^* - \chi_2^*\chi_1^*)\,h(1)\,\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_3\chi_4 - \chi_4\chi_3)\right]$$
$$+\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1^*\chi_2^* - \chi_2^*\chi_1^*)\,h(2)\,\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_3\chi_4 - \chi_4\chi_3)\right]$$

Para la primer integral se tendrá:

$$\frac{1}{2}\iint d1\,d2\left(\chi_1^*\chi_2^*h(1)\chi_3\chi_4 + \chi_2^*\chi_1^*h(1)\chi_4\chi_3 - \chi_2^*\chi_1^*h(1)\chi_3\chi_4 - \chi_1^*\chi_2^*h(1)\chi_4\chi_3\right)$$

$$\frac{1}{2}\left[\int d1\ldots\underbrace{\int d2\,\chi_2^*\chi_4}_{\delta_{24}=0} + \int d1\ldots\underbrace{\int d2\,\chi_1^*\chi_3^*}_{\delta_{13}=0} + \int d1\ldots\underbrace{\int d2\,\chi_1^*\chi_4}_{\delta_{14}=0} - \int d1\ldots\underbrace{\int d2\,\chi_2^*\chi_3^*}_{\delta_{23}=0}\right]$$
$$=0$$

Para la segunda obtenemos lo mismo pues hacemos un cambio de variables $1\rightleftarrows 2$

$$\langle\chi_1\chi_2|\mathcal{O}_1|\chi_3\chi_4\rangle = 0$$

Asimismo

$$\left(\langle\chi_1\chi_2|\mathcal{O}_1|\chi_3\chi_4\rangle\right)^* = \langle\chi_3\chi_4|\mathcal{O}_1^*|\chi_1\chi_2\rangle = 0$$

Los términos cruzados no tienen elementos de orden $\mathcal{O}_1$; o de otra manera: el $\mathcal{O}_1$ no acopla elementos cruzados.

* $\mathcal{O}_2$ $\left(\langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_{12}^{34}\rangle\right)$

$$\langle\chi_1\chi_2|\mathcal{O}_2|\chi_3\chi_4\rangle = \iint\frac{d1\,d2}{2}\left(\chi_1^*\chi_2^*r_{12}^{-1}\chi_3\chi_4 + \chi_2^*\chi_1^*r_{12}^{-1}\chi_4\chi_3 - \chi_1^*\chi_2^*r_{12}^{-1}\chi_4\chi_3 - \chi_2^*\chi_1^*r_{12}^{-1}\chi_3\chi_4\right)$$

$$=\frac{1}{2}\left[\iint d1\,d2\,\chi_1^*\chi_2^*r_{12}^{-1}\chi_3\chi_4 + \iint d1\,d2\,\chi_2^*\chi_1^*r_{12}^{-1}\chi_4\chi_3 - \iint d1\,d2\,\chi_1^*\chi_2^*r_{12}^{-1}\chi_4\chi_3 - \iint d1\,d2\,\chi_2^*\chi_1^*r_{12}^{-1}\chi_3\chi_4\right]$$

NOTA

$$\iint d1\,d2\,\chi_1(1)\chi_2(2)\,r_{12}^{-1}(1,2)\,\chi_4(1)\chi_3(2) = \langle 12|43\rangle$$
$\downarrow$ change
$$\iint d2'\,d1'\,\chi_1(2')\chi_2(1')\,r_{21}^{-1}(2',1')\,\chi_4(2')\chi_3(1') =$$
$$\|$$
$$\iint d1'\,d2'\,\chi_2(1')\chi_1(2')\,r_{12}^{-1}(1',2')\,\chi_3(1')\chi_4(2') = \langle 21|34\rangle$$

NOTA

$$=\frac{1}{2}\left[\langle 12|34\rangle + \langle 21|43\rangle - \langle 12|43\rangle - \langle 21|34\rangle\right]$$
$$=\frac{1}{2}\left[2\langle 12|34\rangle - 2\langle 12|43\rangle\right]$$
$$=\langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle$$

Como:

$$\left(\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle\right)^* = \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{con } \mathcal{H} \text{ hermítico}), \text{ será:}$$

$$\left(\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle\right)^* = \left(\langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle\right)^* = \langle 34|12\rangle - \langle 43|12\rangle$$

Juntando finalmente todo esto, se tiene:

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \\ \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathcal{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\mathbb{H} = \begin{pmatrix} [\langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle] & [\langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle] \\ [\langle 34|12\rangle - \langle 43|12\rangle] & [\langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle + \langle 34|34\rangle - \langle 34|43\rangle] \end{pmatrix}}$$

Se puede abreviar la notación con:

$$\langle 12|34\rangle - \langle 12|43\rangle = \iint d1\, d2\, \chi_1^* \chi_2^* r_{12}^{-1} \chi_3^{(1)} \chi_4^{(2)} - \iint d1\, d2\, \chi_1^* \chi_2^* r_{12}^{-1} \chi_4^{(1)} \chi_3^{(2)}$$

$$= \iint d1\, d2\, \chi_1^* \chi_2^* r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}) \chi_3^{(1)} \chi_4^{(2)} = \langle 12 \| 34 \rangle$$

$$\boxed{\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 12\|12\rangle & \langle 12\|34\rangle \\ \langle 34\|12\rangle & \langle 3|h|3\rangle + \langle 4|h|4\rangle + \langle 34\|34\rangle \end{pmatrix}}$$

Se ve que $\left(\langle 34\|12\rangle\right)^* = \langle 12\|34\rangle$ con lo cual garantizamos $\mathbb{H}$ hermítica.

$$\langle 12\|34\rangle = \iint d1\, d2\, \chi_1^*(1) \chi_2^*(2) \frac{1}{r_{12}(1,2)} (\mathbb{1} - \mathcal{P}) \chi_3(1) \chi_4(2)$$

$$\left(\langle 12\|34\rangle\right)^* = \iint d1\, d2\, \chi_1(1) \chi_2(2) \frac{1}{r_{12}(1,2)} (\mathbb{1} - \mathcal{P}) \chi_3^*(1) \chi_4^*(2)$$

$$\iint d1\, d2 \left(\chi_1 \chi_2 r_{12}^{-1} \chi_3^* \chi_4^* - \chi_1 \chi_2 r_{12}^{-1} \chi_4^* \chi_3^*\right)$$

$$\iint d1\, d2 \left[\chi_3^* \chi_4^* r_{12}^{-1} \chi_1 \chi_2 - \chi_4^* \chi_3^* r_{12}^{-1} \chi_1 \chi_2\right]$$

$$= \langle 34|12\rangle - \langle 43|12\rangle = \langle 34|12\rangle - \langle 34|21\rangle$$

$$\left(\langle 12\|34\rangle\right)^* = \langle 34\|12\rangle \Rightarrow \boxed{\mathbb{H} \text{ es hermítica}}$$

NOTA

HOJA

FECHA

14. $K = |\chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle$ determinante de slater $\rightarrow$ $\langle K|\mathcal{H}|K\rangle$ $\Rightarrow$

$\langle K|\mathcal{O}_1|K\rangle = \langle \chi_1\chi_2\chi_3|\mathcal{O}_1|\chi_1\chi_2\chi_3\rangle$, luego:

$$|\chi_1\chi_2\chi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}}\Big(\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) + \chi_1(2)\chi_2(3)\chi_3(1) + \chi_1(3)\chi_2(1)\chi_3(2)$$
$$- \chi_1(3)\chi_2(2)\chi_3(1) - \chi_1(1)\chi_2(3)\chi_3(2) - \chi_1(2)\chi_2(1)\chi_3(3)\Big)$$

$$\begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) \\ \chi_1(3) & \chi_2(3) & \chi_3(3) \end{vmatrix}$$

$$\langle\chi_1\chi_2\chi_3| = \frac{1}{\sqrt{3!}}\Big(\chi_1^*(1)\chi_2^*(2)\chi_3^*(3) + \chi_1^*(2)\chi_2^*(3)\chi_3^*(1) + \chi_1^*(3)\chi_2^*(1)\chi_3^*(2)$$
$$- \chi_1^*(3)\chi_2^*(2)\chi_3^*(1) - \chi_1^*(1)\chi_2^*(3)\chi_3^*(2) - \chi_1^*(2)\chi_2^*(1)\chi_3^*(3)\Big)$$

$$\langle\chi_1\chi_2\chi_3|\mathcal{O}_1|\chi_1\chi_2\chi_3\rangle = \langle\chi_1\chi_2\chi_3|h(1)+h(2)+h(3)|\chi_1\chi_2\chi_3\rangle$$
$$= \frac{1}{\sqrt{3}}\iiint d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \Big[\big(\chi^*(1)\chi^*(2)\chi^*(3)\ \mathcal{O}_1\ \chi(1)\chi(2)\chi(3)\big) + \dots$$

Otra vez 11. y 15. eran para hacer con las reglas. Las verdaderamente guapos hacemos las cuentas.

* Los términos que cruzan las coordenadas se mueren pues:

$$\iiint di\, dj\, dk\ \chi_1^*(i)\chi_2^*(j)\chi_3^*(k)\ \mathcal{O}_1\ \chi_1(i)\chi_2(k)\chi_3(j)$$
$$= \iiint di\, dj\, dk\Big[\chi_1^*(i)\chi_2^*(j)\chi_3^*(k)\,h(i)\,\chi_1(i)\chi_2(k)\chi_3(j) +$$
$$\chi_1^*(i)\chi_2^*(j)\chi_3^*(k)\,h(j)\,\chi_1(i)\chi_2(k)\chi_3(j) +$$
$$\chi_1^*(i)\chi_2^*(j)\chi_3^*(k)\,h(k)\,\chi_1(i)\chi_2(k)\chi_3(j)\Big]$$

$$= \iiint di\, dj\, dk\Big[\chi_2^*(j)\chi_3(j)\chi_3^*(k)\chi_2(k)\chi_1^*(i)h(i)\chi_1(i) +$$
$$\chi_1^*(i)\chi_1(i)\chi_3^*(k)\chi_2(k)\chi_2^*(j)h(j)\chi_3(j) +$$
$$\chi_1^*(i)\chi_1(i)\chi_2^*(j)\chi_3(j)\chi_3^*(k)h(k)\chi_2(k)\Big]$$
$$= \int di\,\chi_1^*(i)h(i)\chi_1(i)\int dj\,\chi_2^*(j)\chi_3(j)\int dk\,\chi_3^*(k)\chi_2(k) +$$
$$\int di\,\chi_1^*(i)\chi_1(i)\int dk\,\chi_3^*(k)\chi_2(k)\int dj\,\chi_2^*(j)h(j)\chi_3(j) +$$
$$\int di\,\chi_1^*(i)\chi_1(i)\int dj\,\chi_2^*(j)\chi_3(j)\int dk\,\chi_3^*(k)h(k)\chi_2(k)$$
$$= \int di\,\chi_1^*(i)h(i)\chi_1(i)\cdot\delta_{23}\cdot\delta_{32} + \delta_{11}\cdot\delta_{32}\int dj\,\chi_2^*(j)h(j)\chi_3(j)$$
$$+ \delta_{11}\cdot\delta_{23}\cdot\int dk\,\chi_3^*(k)h(k)\chi_2(k) = 0+0+0 = \boxed{0}$$

Esto vale porque los $\{\chi_i\}$ son ortonormales. Será nula cada vez que sea diferente un spin-orbital no tenga la misma coordenada electrónica

$$\underbrace{\chi_1^*(i)}_{1\to i}\ \underbrace{\chi_2^*(j)}_{2\to j}\ \underbrace{\chi_3^*(k)}_{3\to k}\ \mathcal{O}_1\ \underbrace{\chi_1(i)}_{1\to i}\ \underbrace{\chi_2(k)}_{2\to k}\ \underbrace{\chi_3(j)}_{3\to j}$$

no coincide

no coincide

NOTA

Esto deja sólo los términos diagonales

$$= \frac{1}{6}\iiint d1\,d2\,d3 \left(\chi^*(1)\chi^*(2)\chi^*(3)\, \mathcal{O}_1\, \chi(1)\chi(2)\chi(3) + \chi^*(2)\chi^*(3)\chi^*(1)\, \mathcal{O}_1\, \chi(2)\chi(3)\chi(1) \right.$$
$$\chi^*(3)\chi^*(1)\chi^*(2)\, \mathcal{O}_1\, \chi(3)\chi(1)\chi(2) + \chi^*(3)\chi^*(2)\chi^*(1)\, \mathcal{O}_1\, \chi(3)\chi(2)\chi(1)$$
$$\left. + \chi^*(1)\chi^*(3)\chi^*(2)\, \mathcal{O}_1\, \chi(1)\chi(3)\chi(2) + \chi^*(2)\chi^*(1)\chi^*(3)\, \mathcal{O}_1\, \chi(2)\chi(1)\chi(3) \right)$$

Cada integrales del tipo:

$$\iiint di\,dj\,dk\; \chi_1^*(i)\chi_2^*(j)\chi_3^*(k)\,[h(i)+h(j)+h(k)]\,\chi_1(i)\chi_2(j)\chi_3(k)$$

$$= \int di\, \chi_1^*(i)\,h(i)\,\chi_1(i) \int dj\, \chi_2^*(j)\chi_2(j) \int dk\, \chi_3^*(k)\chi_3(k) +$$
$$\int di\, \chi_1^*(i)\chi_1(i) \int dj\, \chi_2^*(j)\,h(j)\,\chi_2(j) \int dk\, \chi_3^*(k)\chi_3(k) +$$
$$\int di\, \chi_1^*(i)\chi_1(i) \int dj\, \chi_2^*(j)\chi_2(j) \int dk\, \chi_3^*(k)\,h(k)\,\chi_3(k)$$
$$= \int di\, \chi_1^*(i)h(i)\chi_1(i)\cdot\delta_{22}\cdot\delta_{33} + \delta_{11}\cdot\int dj\, \chi_2^*(j)h(j)\chi_2(j)\cdot\delta_{33}$$
$$+ \delta_{11}\cdot\delta_{22}\cdot\int dk\, \chi_3^*(k)h(k)\chi_3(k) = \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 3|h|3\rangle$$

Como i, j, k son variables mudas c/u de las seis integrales dará lo mismo

$$= \frac{1}{6}\left(6\left[\langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 3|h|3\rangle\right]\right) = \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 3|h|3\rangle$$

* Para el $\mathcal{O}_2$ será:

$$\mathcal{O}_2 = \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \rightarrow$$

$$\langle k|\mathcal{O}_2|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}}\iiint d1\,d2\,d3\,\Big($$

Veamos que pasa con los términos cruzados

$$\iiint di\,dj\,dk\; \chi_1^*(i)\chi_2^*(j)\chi_3^*(k)\, r_{ij}^{-1}\, \chi_1(j)\chi_2(k)\chi_3(i)$$
$$\iint di\,dj\; \chi_1^*(i)\chi_2^*(j)\, r_{ij}^{-1}\, \chi_1(j)\chi_3(i) \cdot \underbrace{\int dk\, \chi_3^*(k)\chi_2(k)}_{\delta_{32}} = 0$$

$$\iiint di\,dj\,dk\; \chi_1^*(i)\chi_2^*(j)\chi_3^*(k)\, r_{ij}\, \chi_1(j)\chi_2(i)\chi_3(k)$$
$$\iint di\,dj\; \chi_1^*(i)\chi_2(j)\, r_{ij}\, \chi_1(j)\chi_2(i) \cdot \underbrace{\int dk\, \chi_3^*(k)\chi_3(k)}_{\delta_{33}} \neq 0$$

No todos los cruzados mueren, sobrevivirán aquellos en los cuales la coordenada que no figura en r_{ij}^{-1} tenga el mismo spin orbital conjugado y sin conjugar
Tendremos

$$\chi_1^*(1)\chi_2^*(2)\chi_3^*(3)\,\mathcal{O}_2\,\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) \neq 0$$

NOTA

		HOJA
	$\overset{3}{2}$ 2 1	FECHA

$$\chi_1^*(1)\,\chi_2^*(2)\,\chi_3^*(3)\left(r_{12}^{-1}+r_{13}^{-1}+r_{23}^{-1}\right)\chi_1(2)\,\chi_2(3)\,\chi_3(1) = 0$$

$$\chi_1^*(1)\,\chi_2^*(2)\,\chi_3^*(3)\left(\quad '' \quad\right)\chi_1(3)\,\chi_2(1)\,\chi_3(2) = 0$$

$$-\chi_1^*(1)\,\chi_2^*(2)\,\chi_3^*(3)\left(\quad '' \quad\right)\chi_1(3)\,\chi_2(2)\,\chi_3(1) = 0 \quad \text{salvo el } r_{13}^{-1}$$

$$-\chi_1^*(1)\,\chi_2^*(2)\,\chi_3^*(3)\left(\quad '' \quad\right)\chi_1(1)\,\chi_2(3)\,\chi_3(2) = 0 \quad \text{salvo el } r_{23}^{-1}$$

$$-\chi_1^*(1)\,\chi_2^*(2)\,\chi_3^*(3)\left(\quad '' \quad\right)\chi_1(2)\,\chi_2(1)\,\chi_3(3) = 0 \quad \text{salvo el } r_{12}^{-1}$$

Usemos ahora una notación abreviada:

$$-(2)\,(3)\,(1)\left(r_{12}^{-1}+r_{13}^{-1}+r_{23}^{-1}\right)(1)\,(3)\,(2) = 0 \quad \text{salvo el } r_{12}^{-1}$$
$$(2)\,(3)\,(1)\left(\quad '' \quad\right)(2)\,(3)\,(1) \neq 0$$
$$-(2)\,(3)\,(1)\left(\quad '' \quad\right)(3)\,(2)\,(1) = 0 \quad \text{salvo el } r_{23}^{-1}$$
$$-(2)\,(3)\,(1)\left(\quad '' \quad\right)(2)\,(1)\,(3) = 0 \quad \text{salvo el } r_{13}^{-1}$$

$$(3)\,(1)\,(2)\left(r_{12}^{-1}+r_{13}^{-1}+r_{23}^{-1}\right)(3)\,(1)\,(2) \neq 0$$
$$-(3)\,(1)\,(2)\left(\quad '' \quad\right)(3)\,(2)\,(1) = 0 \quad \text{salvo el } r_{12}^{-1}$$
$$-(3)\,(1)\,(2)\left(\quad '' \quad\right)(1)\,(3)\,(2) = 0 \quad \text{salvo el } r_{13}^{-1}$$
$$(3)\,(1)\,(2)\left(\quad '' \quad\right)(2)\,(1)\,(3) = 0 \quad \text{salvo el } r_{23}^{-1}$$

$$-(3)\,(2)\,(1)\left(r_{12}^{-1}+r_{13}^{-1}+r_{23}^{-1}\right)(1)\,(2)\,(3) = 0 \quad \text{salvo el } r_{13}^{-1}$$
$$-(3)\,(2)\,(1)\left(\quad '' \quad\right)(2)\,(3)\,(1) = 0 \quad \text{salvo el } r_{23}^{-1}$$
$$-(3)\,(2)\,(1)\left(\quad '' \quad\right)(3)\,(1)\,(2) = 0 \quad \text{salvo el } r_{12}^{-1}$$
$$(3)\,(2)\,(1)\left(\quad '' \quad\right)(3)\,(2)\,(1) \neq 0$$

$$-(1)\,(3)\,(2)\left(r_{12}^{-1}+r_{13}^{-1}+r_{23}^{-1}\right)(1)\,(2)\,(3) = 0 \quad \text{salvo el } r_{23}^{-1}$$
$$-(1)\,(3)\,(2)\left(\quad '' \quad\right)(2)\,(3)\,(1) = 0 \quad \text{salvo el } r_{12}^{-1}$$
$$-(1)\,(3)\,(2)\left(\quad '' \quad\right)(3)\,(1)\,(2) = 0 \quad \text{salvo el } r_{13}^{-1}$$
$$(1)\,(3)\,(2)\left(\quad '' \quad\right)(1)\,(3)\,(2) \neq 0$$

$$-(2)\,(1)\,(3)\left(r_{12}^{-1}+r_{13}^{-1}+r_{23}^{-1}\right)(1)\,(2)\,(3) = 0 \quad \text{salvo el } r_{12}^{-1}$$
$$-(2)\,(1)\,(3)\left(\quad '' \quad\right)(2)\,(3)\,(1) = 0 \quad \text{salvo el } r_{13}^{-1}$$
$$-(2)\,(1)\,(3)\left(\quad '' \quad\right)(3)\,(1)\,(2) = 0 \quad \text{salvo el } r_{23}^{-1}$$
$$(2)\,(1)\,(3)\left(\quad '' \quad\right)(2)\,(1)\,(3) \neq 0$$

Cada uno de los seis grupos es de igual naturaleza: tres integrales c/u de las cuales tiene un $r_{12}^{-1}, r_{13}^{-1}, r_{23}^{-1}$ y otras tres correspondientes al producto $(i)^*(j)^*(k)^*$ vs $(i)\,(j)\,(k)$. Hacemos uno de estos cálculos y lo repetimos seis veces apoyados en que las variables son dummies.

$$\iiint d1\,d2\,d3 \Big[\chi_1^*(1)\,\chi_2^*(2)\,\chi_3^*(3)\;r_{12}^{-1}\;\chi_1(1)\,\chi_2(2)\,\chi_3(3) \;+$$
$$\chi_1^*(1)\,\chi_2^*(2)\,\chi_3^*(3)\;r_{13}^{-1}\;\chi_1(1)\,\chi_2(2)\,\chi_3(3) \;+$$
$$\chi_1^*(1)\,\chi_2^*(2)\,\chi_3^*(3)\;r_{23}^{-1}\;\chi_1(1)\,\chi_2(2)\,\chi_3(3)\Big] =$$

$$\iint d1\,d2\;\chi_1^*(1)\,\chi_2^*(2)\;r_{12}^{-1}\;\chi_1(1)\,\chi_2(2)\cdot\int d3\;\chi_3^*(3)\,\chi_3(3) \;+$$
$$\iint d1\,d3\;\chi_1^*(1)\,\chi_3^*(3)\;r_{13}^{-1}\;\chi_1(1)\,\chi_3(3)\cdot\int d2\;\chi_2^*(2)\,\chi_2(2) \;+$$

NOTA

$$\iint dz\, d3\; \chi_2^*(2)\, \chi_3^*(3)\, r_{23}^{-1}\, \chi_2(2)\, \chi_3(3) \cdot \int d1\; \chi_1^*(1)\, \chi_1(1) =$$

$$\langle 12 | 12 \rangle + \langle 13 | 13 \rangle + \langle 23 | 23 \rangle$$

$$-\iiint d1\, d2\, d3\; \chi_1^*(1)\, \chi_2^*(2)\, \chi_3^*(3)\, r_{13}^{-1}\, \chi_1(3)\, \chi_2(2)\, \chi_3(1) = -\iint d1\, d3\; \chi_1^*(1)\, \chi_3^*(3)\, r_{13}^{-1}\, \chi_1(3)\, \chi_3(1) \cdot \int d2\; \chi_2^*(2)\, \chi_2(2)$$

$$= -\langle 13 | 31 \rangle$$

$$-\iiint d1\, d2\, d3\; \chi_1^*(1)\, \chi_2^*(2)\, \chi_3^*(3)\, r_{23}^{-1}\, \chi_1(1)\, \chi_2(3)\, \chi_3(2) = -\iint d2\, d3\; \chi_2^*(2)\, \chi_3^*(3)\, r_{23}^{-1}\, \chi_2(3)\, \chi_3(2) \cdot \int d1\; \chi_1^*(1)\, \chi_1(1)$$

$$= -\langle 23 | 32 \rangle$$

$$-\iiint d1\, d2\, d3\; \chi_1^*(1)\, \chi_2^*(2)\, \chi_3^*(3)\, r_{12}^{-1}\, \chi_1(2)\, \chi_2(1)\, \chi_3(3) = -\iint d1\, d2\; \chi_1^*(1)\, \chi_2^*(2)\, r_{12}^{-1}\, \chi_2(1)\, \chi_1(2) \cdot \int d3\; \chi_3^*(3)\, \chi_3(3)$$

$$= -\langle 12 | 21 \rangle$$

Puede verse que la estructura de los otros cinco grupos es igual; habrá seis integrales bielectrónicas

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | K \rangle = \frac{1}{\cancel{6}} \Big[\cancel{6} \big(\langle 12|12\rangle + \langle 13|13\rangle + \langle 23|23\rangle - \langle 13|31\rangle$$
$$- \langle 23|32\rangle - \langle 12|21\rangle \big) \Big]$$

pero como $\langle ij \| kl \rangle = \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle \Rightarrow$

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | K \rangle = \big(\langle 12 \| 12 \rangle + \langle 13 \| 13 \rangle + \langle 23 \| 23 \rangle \big) \Rightarrow$$

Juntando todo se tendrá:

$$\boxed{\begin{aligned} \langle K | \mathcal{H} | K \rangle = {} & \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle + \langle 3 | h | 3 \rangle \\ & + \langle 12 \| 12 \rangle + \langle 13 \| 13 \rangle + \langle 23 \| 23 \rangle \end{aligned}}$$

15.

* <u>CASO 1</u> $\qquad a \neq b \quad r \neq s$

$$\langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_b^s \rangle$$

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_r \chi_b \ldots \chi_k\rangle$$

$$|\Psi_b^s\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_a \chi_s \ldots \chi_k\rangle$$

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_a \chi_b \ldots \chi_k\rangle$$

Esto es una notación pictórica
no es una Σ porque faltan
los signos de cada término y las permut.

$$\int d1 \ldots\ldots dk \left(\Sigma\, \chi_1^* \ldots \chi_r^* \chi_b^* \ldots \chi_k^* \right) \left[\sum_i^k h(i) \right] \left(\Sigma\, \chi_1 \ldots \chi_a \chi_s \ldots \chi_k \right)$$

los términos cruzados en las coordenadas No aportan $\Rightarrow$ sobrevive $k!$ términos de la forma

$$\underbrace{\int \ldots \int}_{k\text{ integrales}} d1 \ldots\ldots dk \left[\overset{1}{\chi_1^*} \ldots \overset{n}{\chi_r^*} \overset{n+1}{\chi_b^*} \ldots \overset{k}{\chi_k^*} \left(\sum_i^k h(i) \right) \overset{1}{\chi_1} \ldots \overset{n}{\chi_a} \overset{n+1}{\chi_s} \ldots \overset{k}{\chi_k} \right]$$

Sea que permutemos coordenadas $\rightarrow \int dn\, \chi_r^*(n) \cdot \chi_{\text{OTRO} \neq a}(n) = 0 \iff i \neq n$

si $i = n \rightarrow \quad \int dn\, \chi_r^*(n)\, h(n)\, \chi_{\substack{\text{ninguno}\\ = r}}(n) \cdot \int d(n+1)\, \chi_b^*(n+1)\, \chi_{\substack{\text{ninguno}\\ = b}}(n+1) = 0$ con $i = n$

NOTA

HOJA

FECHA

Luego para cada uno de esos términos se tiene que:

$$\left(\ldots\right)\cdot \underbrace{\int dn\ \chi_r^*(n)\,\chi_a(n)}_{\delta_{ra}}\cdot\left(\ldots\right) \qquad \text{si} \quad \mathcal{O}_1 = \sum_{i\neq n}^{k} h(i)$$

, y si $i=n$ se tendrá

$$\left(\ldots\right)\cdot \underbrace{\int d(n+1)\ \chi_b^*(n+1)\,\chi_s(n+1)}_{\delta_{bs}}\cdot\left(\ldots\right)$$

lo cual hará que sean todos los términos nulos. $\rightarrow$ $\boxed{\langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_b^s \rangle = 0}$

$*$ CASO 2 $\qquad a=b \quad r\neq s$

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_r \ldots \chi_k\rangle$$

$$|\Psi_a^s\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_s \ldots \chi_k\rangle$$

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_a \ldots \chi_k\rangle$$

$$\int\ldots\int d1 \ldots dk \left(\sum \chi_1^* \ldots \chi_r^* \ldots \chi_k^*\right)\left(\sum_i^k h(i)\right)\left(\sum \chi_1 \ldots \chi_s \ldots \chi_k\right)$$

Los términos cruzados en las coordenadas no aportan $\Rightarrow$ sobreviven $k!$ términos de la forma

$$\int\ldots\int d1 \ldots dn \ldots dk \left(\overset{1}{\chi_1^*} \ldots \overset{n}{\chi_r^*} \ldots \overset{k}{\chi_k^*}\right)\left(\sum_i h(i)\right)\left(\overset{1}{\chi_1} \ldots \overset{n}{\chi_s} \ldots \overset{k}{\chi_k}\right)$$

Luego para cada uno de esos términos se tiene que:

$$(\ldots)\cdot\int dn\ \chi_r^*(n)\,\chi_s(n)\cdot(\ldots) \qquad \text{si} \quad \mathcal{O}_1 = \sum_{i\neq n}^{k} h(i)$$

, y si $i=n$ se tendrá:

$$\int\ldots\int d1\ldots dn \ldots dk\ \chi_1^*(1)\ldots\chi_r^*(n)\ldots\chi_k^*(k)\ h(n)\ \chi_1(1)\ldots\chi_s(n)\ldots\chi_k(k)$$

$$= \delta_{11}\ldots\delta_{kk}\cdot\int dn\ \chi_r^*(n)\,h(n)\,\chi_s(n) = \langle r|h|s\rangle$$

Se tiene que:

$$\boxed{\langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_a^s\rangle = \frac{1}{\cancel{k!}}\cancel{k!}\langle r|h|s\rangle = \langle r|h|s\rangle}$$

$*$ CASO 3 $\qquad a\neq b \quad r=s$

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_r\chi_b \ldots \chi_k\rangle$$

$$|\Psi_b^r\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_a\chi_r \ldots \chi_k\rangle$$

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_a\chi_b \ldots \chi_k\rangle$$

$$\int\ldots\int d1 \ldots dk \left(\sum \overset{1}{\chi_1^*} \ldots \overset{n}{\chi_r^*}\overset{n+1}{\chi_b^*} \ldots \overset{k}{\chi_k^*}\right)\left[\sum_i^k h(i)\right]\left(\sum \overset{1}{\chi_1} \ldots \overset{n}{\chi_a}\overset{n+1}{\chi_r} \ldots \overset{k}{\chi_k}\right)$$

NOTA

Esta vez habrá términos cruzados que sí aportan:

$$\overset{1}{\chi_1^*} \cdots \overset{n}{\chi_r^*} \overset{n+1}{\chi_b^*} \cdots \overset{k}{\chi_k^*} \left(\sum_i^k h(i)\right) \overset{1}{\chi_1} \cdots \overset{n}{\chi_a} \overset{n+1}{\chi_r} \cdots \overset{k}{\chi_k}$$

las permutaciones de coordenadas llevarán todo a

$$\underbrace{(\ldots) \cdot \int d(n+1)\, \chi_b^*(n+1)\, \chi_{\text{cualquiera} \neq b}(n+1)}_{\delta_{b(\neq b)} = 0} \cdot (\ldots) = 0 \quad , \text{ si } i \neq n+1$$

Con $i = n+1$

$$(\ldots) \cdot \underbrace{\int d(n+1)\, \chi_b^*(n+1)\, h(n+1)\, \chi_{\text{cualquiera}}(n+1)}_{\langle b | h | \text{cualquiera} \rangle} \cdot \underbrace{\int dn\, \chi_r^*(n)\, \chi_{\text{cualquiera} \neq r}(n)}_{\delta_{r(\neq r)} = 0} \cdot (\ldots) = 0$$

Pero si se tiene cualquiera $= r$ $\Rightarrow$ significa que $\overset{n}{\chi_a} \overset{n+1}{\chi_r} \xrightarrow{\text{permuto}} \overset{n+1}{\chi_a} \overset{n}{\chi_r}$ ó bien $\overset{n+1}{\chi_{\text{cualq}}} \overset{n}{\chi_r}$

$$(\ldots) \cdot \underbrace{\int d(n+1)\, \chi_b^*(n+1)\, h(n+1)\, \chi_{\text{cualq}}(n+1)}_{\langle b | h | \text{cualq.} \rangle} \underbrace{\int dn\, \chi_r^*(n)\, \chi_r(n)}_{\delta_{rr}} \cdot (\ldots)$$

Pero puede verse que cualq terminará siendo a pues:

si se tiene $\overset{1}{\chi_1} \cdots \overset{n+1}{\chi_a} \overset{n}{\chi_r} \cdots \overset{k}{\chi_k}$ $\rightarrow$ 1 permutación es a directamente

$(n)(n+1)$
$(n+1)(n)$

si se tiene $\overset{1}{\chi_1} \cdots \overset{n+2}{\chi_a} \overset{n}{\chi_r} \overset{n+1}{\chi_t} \cdots \overset{k}{\chi_k}$ $\rightarrow$

$n(n+1)(n+2)$
$n(n+2)(n+1)$
$(n+2)\, n\, (n+1)$

$$\underbrace{\int d(n+1)\, \chi_b^*(n+1)\, h(n+1)\, \chi_t(n+1)}_{\langle b | h | t \rangle} \cdot \underbrace{\int d(n+2)\, \chi_t^*(n+2)\, \chi_a(n+2)}_{\delta_{ta}} \cdot \underbrace{\int dn\, \chi_r^*(n)\, \chi_r(n)}_{\delta_{rr}}$$

* CASO 4 $\quad a = b \quad r = s$

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_r \chi_b \ldots \chi_k\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_a \chi_r \ldots \chi_k\rangle$$

$$|\Psi_b^s\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_a \chi_s \ldots \chi_k\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_a \chi_r \ldots \chi_k\rangle$$

$$\langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_b^s \rangle = \langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_a^r \rangle$$

Pero como se tiene:

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_i^N \langle i | h | i \rangle$$

Habiendo reemplazado χ_a con χ_r se dará que:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_a \ldots \chi_k\rangle$$

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1 \ldots \chi_r \ldots \chi_k\rangle \rightarrow$$

$$\boxed{\langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \Psi_a^r \rangle = \sum_i^N \langle i | h | i \rangle - \langle a | h | a \rangle + \langle r | h | r \rangle}$$

Le sacamos el que aportaba χ_a y le ponemos el aporte de χ_r

NOTA

Esto porque estamos sumando sobre los etiquetas de los ocupados y en realidad cambió el label $a \to r$

HOJA

FECHA

N electrones

16.

$$E_0^N = \langle \Psi_0^N | \mathcal{H} | \Psi_0^N \rangle$$

Sacamos 1 electrón del spin-orbital χ_a

$$E_a^{N-1} = \langle \Psi_a^{N-1} | \mathcal{H} | \Psi_a^{N-1} \rangle$$

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

$$\langle \Psi_0^N | \mathcal{H} | \Psi_0^N \rangle - \langle \Psi_a^{N-1} | \mathcal{H} | \Psi_a^{N-1} \rangle$$

El hamiltoniano es $\mathcal{H} = \sum_i^N h(i) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$

$$\int d1 \dots dN \left(\sum \overset{1}{\chi^*} \dots \overset{n}{\chi_a^*} \dots \overset{k}{\chi_N^*} \right) \mathcal{H} \left(\sum \overset{1}{\chi_1} \dots \overset{n}{\chi_a} \dots \overset{k}{\chi_N} \right)$$

Usando las reglas ya probadas se tendrá:

$$E_0^N = \sum_j^N \langle j | h | j \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle ji || ji \rangle$$

Para el segundo término se tendrá lo mismo pero con la ausencia de a

$$E_a^{N-1} = \sum_j^N \langle j | h | j \rangle - \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i\neq a}^N \sum_{j\neq a}^N \langle ji || ji \rangle$$

Pero podemos escribir:

$$\frac{1}{2} \sum_{i\neq a}^N \sum_{j\neq a}^N \langle ji || ji \rangle = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle ji || ji \rangle - \frac{1}{2} \sum_i^N \langle ai || ai \rangle - \frac{1}{2} \sum_j^N \langle ja || ja \rangle \qquad [1]$$

Luego:

$$E_0^N - E_a^{N-1} = \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \langle ai || ai \rangle + \frac{1}{2} \sum_j^N \langle ja || ja \rangle$$

$$\boxed{E_0^N - E_a^{N-1} = \langle a | h | a \rangle + \sum_b^N \langle ab || ab \rangle}$$

NOTA:

En [1] estamos restando de las $\sum$ no restringidas el caso en que $j=a$ y sumamos para todo i y también el caso en que $i=a$ y sumamos para todo j.

NOTA

HOJA
FECHA

17. $|\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle$ det. de Slater

$$h(m)\chi_\ell(m) = \varepsilon_\ell \chi_\ell(m)$$

$$H = h(1) + h(2) + \dots + h(n)$$

$$H|\chi_i\chi_j\dots\chi_k\rangle = \big(h(1)+h(2)+\dots+h(n)\big)\left(\frac{1}{(n!)^{1/2}}\begin{vmatrix}\chi_i(1) & \chi_j(1) & \dots & \chi_k(1)\\ \chi_i(2) & \chi_j(2) & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ \chi_i(n) & \chi_j(n) & \dots & \chi_k(n)\end{vmatrix}\right)$$

$$= \left(\sum_{m=1}^{n} h(m)\right)\left(\frac{1}{(n!)^{1/2}}\left[\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(n) + \sum_{P=1}^{k}\mathcal{P}_r\big(\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(n)\big)\right]\right)$$

El determinante de Slater tendrá $n!$ términos que serán permutaciones en las coordenadas $1,2,3,\dots,n$ de los productos hartree de spin-orbitales χ_ℓ con $\ell = i,j,\dots k$. Es decir permutaciones de:

$$\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(n)$$

Luego como cada coordenada está contenida en todos los términos cada producto tendrá un spin orbital $\chi_\ell(m)$ sobre el cual actuará $h(n)$ dando ε_ℓ entonces

$$H|\chi_i\dots\chi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\Big(h(1)\Big[\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(n) + \sum_P^k \mathcal{P}_r(\quad)\Big] + h(2)\Big[\quad + \dots + h(n)\Big[\quad\Big)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}}\Big(\big[\varepsilon_i\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\chi_k(n) + \chi_i(2)\varepsilon_j(1)\dots\chi_k(n) + \dots\big]$$
$$+ \big[\chi_i(1)\varepsilon_j\chi_j(2)\dots\chi_k(n) + \varepsilon_i\chi_i(2)\chi_j(1)\dots\chi_k(n) + \dots\big]$$
$$\dots$$
$$+ \big[\chi_i(1)\chi_j(2)\dots\varepsilon_k\chi_k(n) + \chi_i(2)\chi_j(1)\dots\varepsilon_{k-1}\chi_{k-1}(n)\chi_k(n-1)\big]\Big)$$

De cada uno de los corchetes sale un valor de energía y sacando los [ ] para tomar factor común tendremos

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}}\Big(\varepsilon_i\big[\tilde{\sum}(\chi_i\chi_j\dots\chi_k)\big] + \varepsilon_j\big[\tilde{\sum}(\chi_i\chi_j\dots\chi_k)\big] + \dots + \varepsilon_k\big[\tilde{\sum}(\chi_i\chi_j\dots\chi_k)\big]\Big) \Rightarrow$$

$$H|\chi_i\dots\chi_k\rangle = (\varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k)\frac{1}{\sqrt{n!}}\tilde{\sum}(\chi_i\chi_j\dots\chi_k) = (\varepsilon_i+\varepsilon_j+\dots+\varepsilon_k)|\chi_i\chi_j\dots\chi_k\rangle$$

NOTA

$\Rightarrow$ $\boxed{|\chi_i\dots\chi_k\rangle \text{ es autofunción de } H}$

18. Partimos del resultado del ejercicio 13. Tomemos:

$$\langle 1|h|1\rangle = \int d\vec{x}\ \chi_1^*(\vec{x})\, h(\vec{x})\, \chi_1(\vec{x}) \qquad \eta = \alpha(\omega) \text{ ó } \beta(\omega)$$

$$= \iint d\vec{r}\, d\omega\ \psi_1^*(\vec{r})\, \eta^*(\omega)\, h(\vec{r})\, \psi_1(\vec{r})\, \eta(\omega)$$

$$= \underbrace{\int d\vec{r}\ \psi_1^*(\vec{r})\, h(\vec{r})\, \psi_1(\vec{r})}\ \underbrace{\int d\omega\ \eta^*(\omega)\, \eta(\omega)}_{=1}$$

$$= (1|h|1)$$

$$\langle 12\|12\rangle = \underset{Ⓐ}{\langle 12|12\rangle} - \underset{Ⓑ}{\langle 12|21\rangle}$$

$$Ⓐ = \iint d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\ \chi_1^*(\vec{x}_1)\, \chi_2^*(\vec{x}_2)\, \frac{1}{r_{xy}}\, \chi_1(\vec{x}_1)\, \chi_2(\vec{x}_2)$$

$$= \iint d\vec{r}_1\, d\omega_1\, d\vec{r}_2\, d\omega_2\ \psi_1^*(\vec{r}_1)\, \alpha^*(\omega_1)\, \psi_1^*(\vec{r}_2)\, \beta^*(\omega_2)\, \frac{1}{r_{12}}\ \chi_1(\vec{r}_1)\, \alpha(\omega_1)\, \psi_1(\vec{r}_2)\, \beta(\omega_2)$$

$$= \int d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\ \psi_1^*(\vec{r}_1)\, \psi_1^*(\vec{r}_2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_1(\vec{r}_1)\, \psi_1(\vec{r}_2)\ \underbrace{\int d\omega_1\, \alpha^*(\omega_1)\, \alpha(\omega_2)}_{=1} \cdot \underbrace{\int d\omega_2\ \beta^*(\omega_2)\, \beta(\omega_2)}_{=1}$$

$$= (11|11)$$

$$Ⓑ = \iint d\vec{x}_1\, d\vec{x}_2\ \chi_1^*(\vec{x}_1)\, \chi_2^*(\vec{x}_2)\, \frac{1}{r_{x_1x_2}}\, \chi_2(\vec{x}_1)\, \chi_1(\vec{x}_2)$$

$$= \iint dr_1\, d\omega_1\, dr_2\, d\omega_2\ \psi_1^*(r_1)\, \alpha^*(\omega_1)\, \psi_1^*(r_2)\, \beta^*(\omega_2)\, \frac{1}{r_{12}}\ \psi_1(r_1)\, \beta(\omega_1)\, \psi_1(r_2)\, \alpha(\omega_2)$$

$$= \int dr_1\, dr_2\ \psi_1(r_1)\, \psi_1(r_2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_1(r_1)\, \psi_1(r_2)\ \underbrace{\int d\omega_1\, \alpha^*(\omega_1)\, \beta(\omega_1)}_{=0} \cdot \underbrace{\int d\omega_2\, \beta^*(\omega_2)\, \alpha(\omega_2)}_{=0}$$

$$= 0$$

Volviendo a la base mínima del H_2 se tenía:

$$\left.\begin{array}{l} 1 \doteq \chi_1 \doteq 1 \doteq \psi_1 . \alpha \\ \bar{1} \doteq \chi_2 \doteq 2 \doteq \psi_1 . \beta \\ 2 \doteq \chi_3 \doteq 3 \doteq \psi_2 . \alpha \\ \bar{2} \doteq \chi_4 \doteq 4 \doteq \psi_2\, \beta \end{array}\right\} \Rightarrow$$ haciendo las identificaciones pertinentes se llega a:

$$\left.\begin{array}{l} \langle 1|h|1\rangle = \langle \chi_1|h|\chi_1\rangle \rightarrow (1|h|1) \\ \langle 2|h|2\rangle = \langle \chi_2|h|\chi_2\rangle \rightarrow (1|h|1) \end{array}\right\}$$ la parte SPA es la misma

$$\left.\begin{array}{l} \langle 3|h|3\rangle = \langle \chi_3|h|\chi_3\rangle \rightarrow (2|h|2) \\ \langle 4|h|4\rangle = \langle \chi_4|h|\chi_4\rangle \rightarrow (2|h|2) \end{array}\right\}$$

NOTA

HOJA
FECHA

$$\langle 12 \| 12 \rangle = \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle = (11|11)$$

$$\langle 34 \| 34 \rangle = \langle 34 | 34 \rangle - \langle 34 | 43 \rangle = (22|22)$$

Pues en este último caso la situación es análoga salvo que ahora la parte espacial involucrada es $\psi_2(\vec{r})$.

$$\langle 34 \| 12 \rangle = \underset{Ⓐ}{\langle 34 | 12 \rangle} - \underset{Ⓑ}{\langle 34 | 21 \rangle}$$

Este caso debe ser hecho aparte porque se mezclan ψ_1 y ψ_2. Veamos...

$$Ⓐ = \iint d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_3^*(x_1)\, \chi_4^*(x_2)\, r_{12}^{-1}\, \chi_1(x_1)\, \chi_2(x_2)$$

$$\iint dr_1 d\omega_1\, dr_2 d\omega_2\, \psi_2^*(r_1)\, \alpha^*(\omega_1)\, \psi_2^*(r_2)\, \beta^*(\omega_2)\, r_{12}^{-1}\, \psi_1(r_1)\, \alpha(\omega_1)\, \psi_1(r_2)\, \beta(\omega_2)$$

$$\iint dr_1\, dr_2\, \psi_2^*(r_1)\, \psi_2^*(r_2)\, r_{12}^{-1}\, \psi_1(r_1)\, \psi_1(r_2) \underbrace{\int d\omega_1\, \alpha^*(\omega_1)\, \alpha(\omega_1) \int d\omega_2\, \beta^*(\omega_2)\, \beta(\omega_2)}_{=1}$$

$$Ⓐ = \iint dr_1 dr_2\, \psi_2^*(r_1)\psi_1(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_2^*(r_2)\psi_1(r_2) = (21|21)$$

$$Ⓑ = \iint dX_1 dX_2\, \chi_3^*(x_1)\, \chi_4^*(x_2)\, r_{12}^{-1}\, \chi_2(x_1)\, \chi_1(x_2)$$

$$\iint dr_1 d\omega_1\, dr_2 d\omega_2\, \psi_2^*(r_1)\, \alpha^*(\omega_1)\, \psi_2^*(r_2)\, \beta^*(\omega_2)\, .\, r_{12}^{-1}\, \psi_2(r_1)\, \beta(\omega_1)\, .\, \psi_1(r_2)\, \alpha(\omega_2)$$

$$\iint dr_1 dr_2\, \psi_2^*(r_1)\, \psi_2^*(r_2)\, r_{12}^{-1}\, \psi_1(r_1)\, \psi_1(r_2)\, . \underbrace{\int d\omega_1\, \alpha^*(\omega_1)\, \beta(\omega_1)}_{=0}\, . \underbrace{\int d\omega_2\, \beta^*(\omega_2)\, \alpha(\omega_2)}_{=0}$$

$$= 0$$

$$\left(\langle 34 \| 12 \rangle\right)^* = \langle 12 \| 34 \rangle \Rightarrow \qquad \langle 12 \| 34 \rangle = (21|21)^* = (12|12)$$

Juntando toda la información llegamos a

$$\boxed{\mathbb{H} = \begin{pmatrix} 2(1|h|1) + (11|11) & (12|12) \\ (21|21) & 2(2|h|2) + (22|22) \end{pmatrix}}$$

NOTA: La notación es poco feliz!! Para integrales espaciales cambia como:

$$\int dr_1\, dr_2\, \psi_i^*(r_1)\, \psi_j^*(r_2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_k(r_1)\, \psi_l(r_2)$$

$$\int dr_1\, dr_2\, \psi_i^*(r_1)\psi_k(r_1)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_j^*(r_2)\, .\, \psi_l(r_2)$$

$$(ik|jl)$$

NOTA

19.

$$J_{ij} = (ii|jj) \qquad K_{ij} = (ij|ji)$$

$$J_{ij} = \iint dr_1\, dr_2\, \psi_i^*(r_1)\, \psi_i(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_j^*(r_2)\, \psi_j(r_2)$$

$$K_{ij} = \iint dr_1\, dr_2\, \psi_i^*(r_1)\, \psi_j(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_j^*(r_2)\, \psi_i(r_2)$$

a) i.

$$J_{ii} = \iint dr_1\, dr_2\, \psi_i^*(r_1)\, \psi_i(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_i^*(r_2)\, \psi_i(r_2)$$

$$J_{ii} = \underset{\text{(por construcción)}}{(ii|ii)} = K_{ii} \rightarrow \boxed{J_{ii} = K_{ii}}$$

ii.

$$(J_{ij})^* = \iint dr_1\, dr_2\, \psi_i(r_1)\, \psi_i^*(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_j(r_2)\, \psi_j^*(r_2)$$

$$(J_{ij})^* = \iint dr_1\, dr_2\, \psi_i^*(r_1)\, \psi_i(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_j^*(r_2)\, \psi_j(r_2) = J_{ij}$$

$$\rightarrow \boxed{J_{ij}^* = J_{ij}}$$

iii.

$$J_{ji} = \iint dr_1\, d_2\, \psi_j^*(r_1)\, \psi_j(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_i^*(r_2)\, \psi_i(r_2)$$ change $r_1 \leftrightarrows r_2$

$$= \iint dr_2\, dr_1\, \psi_j^*(r_2)\, \psi_j(r_2)\, r_{12}^{-1}\, \psi_i^*(r_1)\, \psi_i(r_1)$$ reacomodo.

$$= \iint dr_1\, dr_2\, \psi_i^*(r_1)\, \psi_i(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_j^*(r_2)\, \psi_j(r_2) = J_{ij}$$

$$\boxed{J_{ji} = J_{ij}}$$

iv.

$$K_{ij}^* = \iint dr_1\, dr_2\, \psi_i(r_1)\, \psi_j^*(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_j(r_2)\, \psi_i^*(r_2)$$ reacomodo

$$= \iint dr_1\, dr_2\, \psi_i^*(r_2)\, \psi_j(r_2)\, r_{12}^{-1}\, \psi_j^*(r_1)\, \psi_i(r_1)$$ change $r_1 \rightleftarrows r_2$

$$= \iint dr_1\, dr_2\, \psi_i^*(r_1)\, \psi_j(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_j^*(r_2)\, \psi_i(r_2) = K_{ij}$$

$$\boxed{K_{ij}^* = K_{ij}}$$

v.

$$K_{ji} = (ji|ij) = \iint dr_1\, dr_2\, \psi_j^*(r_1)\, \psi_i(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_i^*(r_2)\, \psi_j(r_2)$$ reacomodo

$$= \iint dr_1\, dr_2\, \psi_i^*(r_2)\, \psi_j(r_2)\, r_{12}^{-1}\, \psi_j^*(r_1)\, \psi_i(r_1)$$ change $r_1 \rightleftarrows r_2$

$$= \iint dr_1\, dr_2\, \psi_i^*(r_1)\, \psi_j(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_j^*(r_2)\, \psi_i(r_2)$$

$$\boxed{K_{ji} = K_{ij}}$$

b)

$$K_{ij} = (ij|ji) = \iint dr_1\, dr_2\, \psi_i^*(r_1)\, \psi_j(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_j^*(r_2)\, \psi_i(r_2)$$

si los orb. son reales entonces el * no hace nada:

$$= \iint dr_1\, dr_2\, \psi_j^*(r_1)\, \psi_i(r_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_i^*(r_2)\, \psi_j(r_2) = (ji|ij)$$

$$K_{ij} = K_{ji}$$

NOTA

HOJA

FECHA

$$(ij|ji) = \iint dr_1 dr_2\ \psi_i^*(r_1)\,\psi_j(r_1)\ r_{12}^{-1}\ \psi_j^*(r_2)\,\psi_i(r_2)$$

$$= \iint dr_1 dr_2\ \psi_i^*(r_1)\,\psi_i(r_2)\ r_{12}^{-1}\ \psi_j(r_1)\ \psi_j^*(r_2)$$

Con orb. reales $*$ no hace nada

Estamos metiendo un $\mathbb{I} = \int d\omega\, \alpha^* \alpha$

$$= \iint dr_1 dr_2\ \psi_i^*(r_1)\,\psi_i(r_2)\ r_{12}^{-1}\ \psi_j^*(r_1)\,\psi_j(r_2) = \langle ii|jj\rangle$$

$\Rightarrow$ Con $\psi(\vec{r})$ reales se tiene $\boxed{K_{ij} = (ij|ji) = \langle jj|ii\rangle}$

20.

Volvemos al resultado del ejercicio 18.

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} 2(1|h|1) + (11|11) & (12|12) \\ (21|21) & 2(2|h|2) + (22|22) \end{pmatrix}$$

$$(12|12) = \iint dr_1 dr_2\ \psi_1^*(r_1)\,\psi_2(r_1)\ r_{12}^{-1}\ \psi_1^*(r_2)\,\psi_2(r_2)$$

$$(11|11) = \iint dr_1 dr_2\ \psi_1^*(r_1)\,\psi_1(r_1)\ r_{12}^{-1}\ \psi_1^*(r_2)\,\psi_1(r_2) = J_{11}$$

$$(22|22) = J_{22}$$

$$(1|h|1) = \int dr_1\ \psi_1^*(r_1)\ h(r_1)\ \psi_1(r_1) = h_{11}$$

$$(2|h|2) = h_{22}$$

$$K_{12} = \iint dr_1 dr_2\ \psi_1^*(r_1)\,\psi_2(r_1)\ r_{12}^{-1}\ \psi_2^*(r_2)\,\psi_1(r_2)$$

• Si $\begin{Bmatrix}\psi_2(r_i) \\ \psi_1(r_i)\end{Bmatrix} \in \mathbb{R} \rightarrow$

$$K_{12} = \iint dr_1 dr_2\ \psi_1(r_1)\,\psi_2(r_1)\ r_{12}^{-1}\ \psi_1^*(r_2)\,\psi_2(r_2) = (12|12)$$

Bajo este supuesto • se tiene:

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

NOTA

21.

a)
$\uparrow$ ψ_2
$\uparrow$ ψ_1

$h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$

b)
$\uparrow$ ψ_2
$\downarrow$ ψ_1

$h_{11} + h_{22} + J_{12}$

c)
ψ_2
$\uparrow\downarrow$ ψ_1

$2h_{11} + J_{11}$

d)
$\uparrow\downarrow$ ψ_2
ψ_1

$2h_{22} + J_{22}$

e)
$\uparrow$ ψ_2
$\uparrow\downarrow$ ψ_1

$2h_{11} + h_{22} + J_{12}2 + J_{11} - K_{12}$

f)
$\uparrow\downarrow$ ψ_2
$\uparrow$ ψ_1

$h_{11} + 2h_{22} + J_{12}2 + J_{22} - K_{12}$

g)
$\uparrow\downarrow$ ψ_2
$\uparrow\downarrow$ ψ_1

$2h_{11} + 2h_{22} + J_{11} + J_{22} + 4J_{12} - K_{12}2$

HOJA

FECHA

25.

a) S^2, S_z, S_+, S_- en la base $\{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$

$S^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)|s, m_s\rangle \rightarrow$

$S_z |s, m_s\rangle = m_s |s, m_s\rangle$

$$S^2 \doteq \begin{pmatrix} \langle\alpha|S^2|\alpha\rangle & \langle\alpha|S^2|\beta\rangle \\ \langle\beta|S^2|\alpha\rangle & \langle\beta|S^2|\beta\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3/4 & 0 \\ 0 & 3/4 \end{pmatrix}$$

$$S_z \doteq \begin{array}{c|cc} & |\alpha\rangle & |\beta\rangle \\ \hline |\alpha\rangle & \langle\alpha|S_z|\alpha\rangle & \langle\alpha|S_z|\beta\rangle \\ |\beta\rangle & \langle\beta|S_z|\alpha\rangle & \langle\beta|S_z|\beta\rangle \end{array} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$$

$$S_+ \doteq \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_- \doteq \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

b)

$$S^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$$

$$S^2 = S_+S_- - S_z + S_z^2$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1/4 & 0 \\ 0 & 1/4 \end{pmatrix} = \boxed{\begin{pmatrix} 3/4 & 0 \\ 0 & 3/4 \end{pmatrix} = S^2}$$

$$S^2 = S_-S_+ + S_z + S_z^2$$

$$= \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}} + \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1/4 & 0 \\ 0 & 1/4 \end{pmatrix} = \boxed{\begin{pmatrix} 3/4 & 0 \\ 0 & 3/4 \end{pmatrix} = S^2}$$

NOTA

26.

$$S_z|\chi_i\chi_j\ldots\chi_k\rangle = S_z\left((N!)^{-1/2}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}\mathcal{P}_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\ldots\chi_k(N)\}\right)$$

Veamos que $[S_z, P_n]=0$ para dos spin orbitales

$$S_z|\chi_1(1)\chi_2(2)\rangle = S_z\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(1)\chi_2(2)-\chi_2(1)\chi_1(2)]\right\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[S_z(1)+S_z(2)\right][\Psi_1(1)\eta_1(1)\Psi_2(2)\eta_2(2) - \Psi_2(1)\eta_2(1).\Psi_1(2)\eta_1(2)]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[m_1\Psi_1\eta_1\Psi_2\eta_2 - m_2\Psi_2\eta_2\Psi_1\eta_1 + m_2\Psi_1\eta_1\Psi_2\eta_2 - m_1\Psi_2\eta_2\Psi_1\eta_1]$$

$$= [m_1+m_2]\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_1\eta_1\Psi_2\eta_2 - \Psi_2\eta_2\Psi_1\eta_1]$$

$$= (m_1+m_2)|\chi_1\chi_2\rangle$$

luego si $\begin{cases} m_1 = 1/2 & (\eta_1=\alpha) \\ m_2 = -1/2 & (\eta_2=\beta) \end{cases}$ tendremos $S_z=0$ y así los otros casos

Ahora vamos al caso general

$$S_z = \sum_{l}^{N} s_z(l)$$

$$S_z|\chi_i\chi_j\ldots\chi_k\rangle = \sum_{l}^{N} s_z(l)\,(N!)^{-1/2}\sum_{n=1}^{N!}(-1)^{p_n}P_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\ldots\chi_k(N)\}$$

$$= (N!)^{-1/2}\sum\sum(-1)^{p_n}P_n\,s_z(l)\{\chi_i(1)\chi_j(2)\ldots\chi_k(N)\}$$

con $l\in\{1,2,\ldots,N\}$ (las coordenadas)

$$(N!)^{-1/2}\sum_{l}^{N}\sum_{n}^{N!}(-1)^{p_n}P_n\, m_l\{\chi_i(1)\chi_j(2)\ldots\chi_k(N)\}$$

$$S_z|\chi_i\chi_j\ldots\chi_k\rangle = \left(\sum_{l}^{N} m_l\right)\sum_{n}^{N!}(-1)^{p_n}(N!)^{-1/2}P_n\{\chi_i(1)\chi_j(2)\ldots\chi_k(N)\}$$

Como m_l puede ser $+\frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$, dependiendo de si el spin de χ_l es α ó β se tendrá

$$\sum_{l}^{N} m_l = \left(\frac{1}{2}N^{\alpha} - \frac{1}{2}N^{\beta}\right) \quad \text{con} \quad N = N^{\alpha}+N^{\beta}$$

$\Rightarrow$

$$\boxed{S_z|\chi_i(1)\chi_j(2)\ldots\chi_k(N)\rangle = \frac{1}{2}(N^{\alpha}-N^{\beta})|\chi_i(1)\chi_j(2)\ldots\chi_k(N)\rangle}$$

NOTA

HOJA

FECHA

28.

$$|^1\Psi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Psi_1^{\bar{2}}\rangle + |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle\right)$$ singlete spin-adaptado

$$\mathbb{S}^2 = \mathbb{S}_-\mathbb{S}_+ + \mathbb{S}_z + \mathbb{S}_z^2$$

$$\mathbb{S}^2 = [S_-(1) + S_-(2)][S_+(1) + S_+(2)] + S_z(1) + S_z(2) + 2S_z(1)S_z(2) + S_z^2(1) + S_z^2(2)$$

$$= S_-(1)S_+(1) + S_-(2)S_+(2) + S_-(1)S_+(2) + S_-(2)S_+(1) + S_z(1) + S_z(2) + 2S_z(1)S_z(2) + S_z^2(1) + S_z^2(2)$$

$$= S_x^2(1) + S_y^2(1) - i[S_y(1)S_x(1) - S_x(1)S_y(1)] + S_x^2(2) + S_y^2(2) - i[S_y(2)S_x(2) - S_x(2)S_y(2)] + S_-(1)S_+(2) + S_-(2)S_+(1) + S_z(1) + S_z(2) + 2S_z(1)S_z(2) + S_z^2(1) + S_z^2(2)$$

$[S_x, S_y] = iS_z$

$S_xS_y - S_yS_z$

$(S_-)(S_+) = S_x^2 + S_y^2 - iS_yS_x + iS_xS_y$

$$= \underbrace{S_x^2(1) + S_y^2(1)} - i\cancel{(-i)S_z(1)} + \underline{S_x^2(2)} + \underline{S_y^2(2)} - i\cancel{(-i)S_z(2)} + S_-(1)S_+(2) + S_-(2)S_+(1) + \cancel{S_z(1)} + \cancel{S_z(2)} + 2S_z(1)S_z(2) + \underline{S_z^2(1)} + \underline{S_z^2(2)}$$

$$\mathbb{S}^2 = S^2(1) + S^2(2) + S_-(1)S_+(2) + \underbrace{S_-(2)S_+(1)}_{= S_+(1)S_-(2)} + 2S_{1z}\cdot S_{2z}$$

Valen ambas expresiones.

$$(*)\ |^1\Psi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[\underbrace{|\psi_2\alpha\,\psi_1\beta\rangle}_{|2\bar{1}\rangle} + \underbrace{|\psi_1\alpha\,\psi_2\beta\rangle}_{|1\bar{2}\rangle}\Big]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_2(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) - \psi_2(2)\alpha(2)\psi_1(1)\beta(1)\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\beta(2) - \psi_1(2)\alpha(2)\psi_2(1)\beta(1)\right)\right]$$

$$= \frac{1}{2}\Big[\left(\psi_2(1)\psi_1(2) + \psi_1(1)\psi_2(2)\right)\alpha(1)\beta(2) - \left(\psi_2(2)\psi_1(1) + \psi_1(2)\psi_2(1)\right)\alpha(2)\beta(1)\Big]$$

$$= \frac{1}{2}\Big[\underbrace{[\psi_2(1)\psi_1(2) + \psi_1(1)\psi_2(2)]}_{(sim)}\underbrace{\left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right)}_{(antisim.)}\Big]$$

NOTA

Resultó la parte de spin factorizada. Ahora le aplicaremos S^2

$$S^2 = S^2(1) + S^2(2) + S_-(1)S_+(2) + S_+(1)S_-(2) + 2S_z(1)\cdot S_z(2)$$

$|{}^1\Psi_1^2\rangle = |\Phi\rangle|T1\rangle$ → basta aplicar sobre $|T1\rangle$ (la parte de spin)

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$$

$$S^2(1)|T1\rangle = 3/4\,\alpha(1)\beta(2) - 3/4\,\beta(1)\alpha(2)$$
$$S^2(2)|T1\rangle = \alpha(1)\,3/4\,\beta(2) - \beta(1)\,3/4\,\alpha(2)$$
$$S_-(1)S_+(2)|T1\rangle = S_-(1)\left(\alpha(1)\alpha(2)\right) = \beta(1)\alpha(2)$$
$$S_+(1)S_-(2)|T1\rangle = S_+(1)\left(-\beta(1)\beta(2)\right) = -\alpha(1)\beta(2)$$
$$2S_z(1)\cdot S_z(2)|T1\rangle = 2S_z(1)\left(\alpha(1)(-1/2)\beta(2) - \beta(1)(1/2)\alpha(2)\right)$$
$$= 2\left[(1/2)\alpha(1)(-1/2)\beta(2) + (1/2)\beta(1)(1/2)\alpha(2)\right]$$
$$= \frac{1}{2}\left(-\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right)$$

$$S^2|T1\rangle = S^2\left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right) = 2(3/4)\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right]$$
$$+ \beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)$$
$$- \frac{1}{2}\left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right)$$

$S^2|T1\rangle = 0 \Rightarrow S^2|{}^1\Psi_1^2\rangle = 0\,|{}^1\Psi_1^2\rangle \Rightarrow$ $\boxed{\text{es } S=0 \to \text{singlete}}$

(*) $$|{}^3\Psi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Psi_1^{\bar{2}}\rangle - |\Psi_{\bar{1}}^{2}\rangle\right) = 2^{-1/2}\left(|1\bar{2}\rangle - |2\bar{1}\rangle\right)$$
$$= 2^{-1/2}\Big[2^{-1/2}\left(\psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\beta(2) - \psi_1(2)\alpha(2)\psi_2(1)\beta(1)\right)$$
$$- 2^{-1/2}\left(\psi_2(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) - \psi_2(2)\alpha(2)\psi_1(1)\beta(1)\right)\Big]$$
$$= 2^{-1}\Big[\left[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)\right]\left(\alpha(1)\beta(2)\right)$$
$$\left[-\psi_1(2)\psi_2(1) + \psi_2(2)\psi_1(1)\right]\left(\alpha(2)\beta(1)\right)\Big]$$
$$= 2^{-1}\Big[\underbrace{\left(\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)\right)}_{|\Phi\rangle\ \text{(antisim.)}}\left(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right)\Big]$$

$\equiv |T1\rangle_{(\text{sim})}$ parte de spin

$S^2|T1\rangle =$ usando lo de arriba y cambiando signos según corresponda es

$$S^2(1)|T1\rangle = 3/4\left[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right]$$
$$S^2(2)|T1\rangle = 3/4\left[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right]$$
$$S_-(1)S_+(2)|T1\rangle = \beta(1)\alpha(2)$$
$$S_+(1)S_-(2)|T1\rangle = \alpha(1)\beta(2)$$
$$2S_z(1)S_z(2)|T1\rangle = 2S_z(1)\left[\alpha(1)(-1/2)\beta(2) + \beta(1)(1/2)\alpha(2)\right] = 2\left[-\tfrac{1}{4}\alpha(1)\beta(2) - \tfrac{1}{4}\beta(1)\alpha(2)\right]$$

$$= \frac{3}{2} + 1 - \frac{1}{2} = 2 \quad \to \quad S^2|T1\rangle = 2|T1\rangle \to$$

$$S^2|{}^3\Psi_1^2\rangle = 2^{-1}|\Phi\rangle S^2|T1\rangle = (1)|\Phi\rangle|T1\rangle$$

$\Rightarrow$ $\boxed{\text{es } S=1 \to \text{triplete}}$

HOJA

FECHA

(*) $|{}^3\Psi^{2}_{1}\rangle = 2^{-1/2}\left(-|\Psi^{2}_{1}\rangle + |\Psi^{\bar 2}_{\bar 1}\rangle\right)$

$= 2^{-1/2}\left[-|\bar 2\, \bar 1\rangle + |1\, 2\rangle\right]$

$= 2^{-1}\left[-\psi_2(1)\beta(1)\psi_1(2)\beta(2) + \psi_2(2)\beta(2)\psi_1(1)\beta(1) + \psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\alpha(2) - \psi_1(2)\alpha(2)\psi_2(1)\alpha(1)\right]$

$= 2^{-1}\left\{\left(-\psi_2(1)\psi_1(2) + \psi_2(2)\psi_1(1)\right)\left[\beta(1)\beta(2)\right] + \left(\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)\right)\left[\alpha(1)\alpha(2)\right]\right\}$

$= 2^{-1}\left\{\underbrace{\left(\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)\right)}_{\equiv|\Phi\rangle\ (\text{antisim.})}\underbrace{\left(\alpha(1)\alpha(2) + \beta(1)\beta(2)\right)}_{\equiv|\Upsilon_1\rangle\ (\text{sim.})}\right\}$

$|{}^3\Psi^{2}_{1}\rangle = 2^{-1}\,|\Phi\rangle\,|\Upsilon_1\rangle$

$S^2|\Upsilon_1\rangle = S^2\left[\alpha(1)\alpha(2) + \beta(1)\beta(2)\right]$

$S^2(1)|\Upsilon_1\rangle = 3/4\,|\Upsilon_1\rangle$

$S^2(2)|\Upsilon_1\rangle = 3/4\,|\Upsilon_1\rangle$

$S_-(1)S_+(2)|\Upsilon_1\rangle = S_-(1)\left(\beta(1)\alpha(2)\right) = 0$

$S_+(1)S_-(2)|\Upsilon_1\rangle = S_+(1)\left(\alpha(1)\beta(2)\right) = 0$

$2S_z(1)S_z(2)|\Upsilon_1\rangle = 2S_z(1)\left[\alpha(1)\,1/2\,\alpha(2) + \beta(1)(-1/2)\beta(2)\right] = 2\left[\frac{1}{4}(\alpha_1\alpha_2) + \frac{1}{4}(\beta_1\beta_2)\right]$

$S^2|\Upsilon_1\rangle = 2|\Upsilon_1\rangle \rightarrow S^2|{}^3\Psi^{2}_{1}\rangle = 2^{-1}|\Phi\rangle 2|\Upsilon_1\rangle = |\Phi\rangle|\Upsilon_1\rangle$

$\Rightarrow$ es $S=1$

$\rightarrow$ triplete

(*) $|{}^3\Psi^{\bar 2}_{\bar 1}\rangle = 2^{-1/2}\left(|\Psi^{\bar 2}_{\bar 1}\rangle - |\Psi^{2}_{1}\rangle\right)$

$= 2^{-1/2}\left(|\bar 2\, \bar 1\rangle - |1\, 2\rangle\right)$

$= \frac{2^{-1/2}}{2^{1/2}}\left(\psi_2(1)\beta(1)\psi_1(2)\beta(2) - \psi_2(2)\beta(2)\psi_1(1)\beta(1) - \psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\alpha(2) + \psi_1(2)\alpha(2)\psi_2(1)\alpha(1)\right)$

$= 2^{-1}\left[\left(\psi_2(1)\psi_1(2) - \psi_1(1)\psi_2(2)\right)\left[\beta(1)\beta(2)\right] \left(-\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)\right)\left[\alpha(1)\alpha(2)\right]\right]$

$= 2^{-1}\underbrace{\left\{-\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)\right\}}_{\equiv|\Phi\rangle\ (\text{antisim.})}\underbrace{\left[\alpha(1)\alpha(2) + \beta(1)\beta(2)\right]}_{\equiv|\Upsilon_1\rangle\ \text{sim}}$

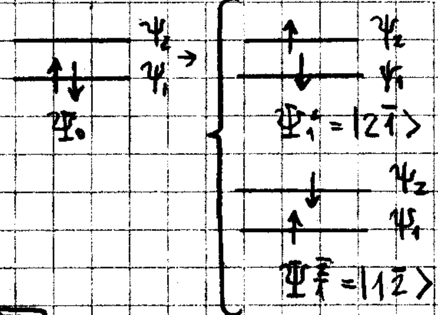
$|{}^3\Psi^{\bar 2}_{\bar 1}\rangle = -|{}^3\Psi^{2}_{1}\rangle \rightarrow$ $\boxed{\text{es } S=1 \rightarrow \text{triplete}}$

NOTA: El signo (−) se absorbe en el $|\Phi\rangle$ y termino con $S=1$

29.

$$\langle {}^1\Psi_1^2 | \mathcal{H} | {}^1\Psi_1^2 \rangle = \frac{1}{2}\left(\langle 1\bar{2}| + \langle 2\bar{1}|\right) |\mathcal{H}| \left(|1\bar{2}\rangle + |2\bar{1}\rangle\right)$$

CL de $\{|1\bar{2}\rangle ; |2\bar{1}\rangle\}$



$$= \tfrac{1}{2}\Big[\langle 1\bar{2}|\mathcal{H}|1\bar{2}\rangle + \langle 2\bar{1}|\mathcal{H}|2\bar{1}\rangle + \underset{Ⓐ}{\langle 2\bar{1}|\mathcal{H}|1\bar{2}\rangle} + \underset{Ⓑ}{\langle 1\bar{2}|\mathcal{H}|2\bar{1}\rangle}\Big]$$

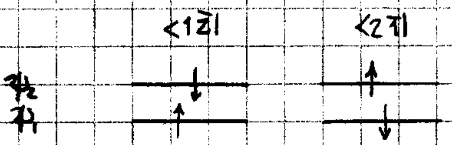
$$= \tfrac{1}{2}\Big(h_{11} + h_{22} + J_{12} + h_{11} + h_{22} + J_{12} + 2\left[K_{12}\right]\Big)$$

$$= \boxed{h_{11} + h_{22} + J_{12} + K_{12}}$$

NOTA

Ⓐ y Ⓑ no soportan "energía x inspección"
⇒ hay que hacer la CUENTA (ver * Detalle) → Podemos utilizar las REGLAS y sale inmediatamente.
((Ⓐ y Ⓑ son de acoplamiento entre diferentes determinantes))

$$\langle {}^3\Psi_1^2 | \mathcal{H} | {}^3\Psi_1^2 \rangle = \frac{1}{2}\left(\langle 1\bar{2}| - \langle 2\bar{1}|\right)\mathcal{H}\left(|1\bar{2}\rangle - |2\bar{1}\rangle\right)$$



$$= \frac{1}{2}\left(\langle 1\bar{2}|\mathcal{H}|1\bar{2}\rangle + \langle 2\bar{1}|\mathcal{H}|2\bar{1}\rangle - \langle 1\bar{2}|\mathcal{H}|2\bar{1}\rangle - \langle 2\bar{1}|\mathcal{H}|1\bar{2}\rangle\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(h_{11} + h_{22} + J_{12} + h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12} - K_{12}\right)$$

$$= \boxed{h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}}$$

El triplete tiene energía menor

*** Detalle (CUENTA)**

$$\langle \psi_1 \bar{\psi}_2 | \mathcal{H} | \psi_2 \bar{\psi}_1 \rangle \qquad \vec{1} = \vec{r}_1, \omega_1$$

$$\iint d\vec{1}\, d\vec{2}\; \psi_1^*(1)\, \alpha^*(1)\, \psi_2^*(2)\, \beta^*(2) \left(h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}\right) \psi_2(1)\, \alpha(1)\, \psi_1(2)\, \beta(2)$$

$$\left[\iint d1\, d2\; \psi_1^*(1)\, \psi_2^*(2)\, (\mathcal{H})\, \psi_2(1)\, \psi_1(2)\right] \cdot \underbrace{\int d\omega_1\, \alpha^*(1)\alpha(1) \int d\omega_2\, \beta^*(2)\beta(1)}_{=1}$$

Para $h(1)$: $\int d1\, \psi_1^*(1)\, h(1)\, \psi_2(1) \cdot \underbrace{\int d2\, \psi_2^*(2)\, \psi_1(2)}$

Para $h(2)$: $\int d2\, \psi_2^*(2)\, h(2)\, \psi_1(2) \cdot \underbrace{\int d1\, \psi_1^*(1)\, \psi_2(1)}_{=0} \; =0$

para r_{12}^{-1}: $\iint d1\, d2\; \psi_1^*(1)\, \psi_2^*(2)\, r_{12}^{-1}\, \psi_2(1)\, \psi_1(2)$.

$$\iint d1\, d2\; \psi_1^*(1)\psi_2(1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_2^*(2)\psi_1(2) = (12|21) \to K_{12}$$

NOTA