HOJA

FECHA

**22.**

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

$\langle K| a_i^+ a_j |K\rangle$ $\qquad a_i^+|\ \rangle = |\chi_i\rangle \rightarrow \langle \chi_i| = \langle\ |(a_i^+)^+$

$\langle K|K\rangle = 1 \rightarrow$ por ortonormalidad

$\langle\ |(a_N^+)^+ \dots (a_2^+)^+ (a_1^+)^+ a_1^+ a_2^+ \dots a_N^+ |\ \rangle = 1$, pero $a_i^+ a_j + a_i a_j^+ = \delta_{ij} \Rightarrow$

$$\langle K| \delta_{ij} - a_i a_j^+ |K\rangle = \langle K|K\rangle \delta_{ij} - \langle K| a_i a_j^+ |K\rangle$$

sea $j \in \{1, 2, \dots N\} \Rightarrow \qquad \langle K| a_i^+ a_j |K\rangle = \delta_{ij}$

pero esto será nulo salvo cuando $i = j \in \{1, 2, \dots, N\}$ en cuyo caso $\langle K| a_i^+ a_i |K\rangle = 1$

En el otro caso se tiene:

sea $j \notin \{1, 2, \dots, N\} \Rightarrow \qquad \langle K| a_i^+ a_j |K\rangle = \delta_{ij} - \langle K| a_i |\chi_j \chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle$

ahora si $i = j \Rightarrow \qquad \langle K| a_i^+ a_j |K\rangle = \delta_{ij} - \langle K|K\rangle = 1 - 1 = 0$

si $i \neq j$ y $i \notin \{1, 2, \dots, N\} \Rightarrow \qquad \langle K| a_i^+ a_j |K\rangle = \delta_{ij} - 0 = 0 - 0 = 0$

si $i \neq j$ y $i \in \{1, 2, \dots, N\} \qquad \langle K| a_i^+ a_j |K\rangle = \delta_{ij} + \underbrace{\langle K| a_i |\chi_i \chi_1 \dots \chi_j \dots \chi_N\rangle}_{}$

$\delta_{ij} + \langle K|K'\rangle = 0 + 0$

Este difiere en 1 spin orbital

$\therefore \quad \langle K| a_i^+ a_j |K\rangle = 1 \iff i = j \in \{1, 2, \dots, N\}$ y es nulo en todo otro caso

<u>Observación</u>:

En general es más práctico operar con el creador $a_i^+$ que con el destructor $a_i$ puesto que para destruir hay que permutar el orden de los spin orbitales en el determinante de Slater.

**23.**

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle$$

a) $a_r |\Psi_0\rangle = \langle \Psi_0| a_r^+ = 0$

$a_r |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle = 0$ pues $r \notin \{1, 2, \dots, a, b, \dots N\}$

$\langle \chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N| a_r^+ = 0$ pues es el daga del de arriba

b) $a_a^+ |\Psi_0\rangle = a_a^+ |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle = |\chi_a \chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle = 0$

Por ser un det. de Slater con una columna repetida $\rightarrow \quad \langle \Psi_0| (a_a^+)^+ = \langle \Psi_0| a_a = 0$

(tomando daga)

NOTA

c) $|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\ldots\chi_r\chi_b\ldots\chi_N\rangle = -|\chi_r\chi_2\ldots\chi_1\chi_b\ldots\chi_N\rangle$

$$= -a_r^\dagger|\chi_2\ldots\chi_1\chi_b\ldots\chi_N\rangle = -a_r^\dagger a_a|\chi_a\chi_2\ldots\chi_1\chi_b\ldots\chi_N\rangle$$

$$= a_r^\dagger a_a|\chi_1\chi_2\ldots\chi_a\chi_b\ldots\chi_N\rangle$$

$$\boxed{|\Psi_a^r\rangle = a_r^\dagger a_a|\Psi_0\rangle}$$

d) $\langle\Psi_a^r| = \langle\chi_1\chi_2\ldots\chi_r\chi_b\ldots\chi_N| = -\langle\chi_r\chi_2\ldots\chi_1\chi_b\ldots\chi_N|$

$$= -\langle\chi_2\ldots\chi_1\chi_b\ldots\chi_N|a_r = -\langle\chi_a\chi_2\ldots\chi_1\chi_b\ldots\chi_N|a_a^\dagger a_r$$

$$= \langle\chi_1\chi_2\ldots\chi_a\chi_b\ldots\chi_N|a_a^\dagger a_r$$

$$\boxed{\langle\Psi_a^r| = \langle\Psi_0|a_a^\dagger a_r}$$

Por supuesto se hace más fácil usando el resultado c)

$$|\Psi_a^r\rangle = a_r^\dagger a_a|\Psi_0\rangle \;\Big\downarrow\dagger$$

$$\langle\Psi_a^r| = \langle\Psi_0|(a_r^\dagger a_a)^\dagger = \langle\Psi_0|a_a^\dagger a_r$$

**24.**

a) $\langle\Psi_a^r|\mathcal{O}_1|\Psi_0\rangle = \langle r|h|a\rangle$ según reglas

$$\mathcal{O}_1 = \sum_i\sum_j |i\rangle\langle i|\mathcal{O}_1|j\rangle\langle j| = \sum_{ij}\langle i|\mathcal{O}_1|j\rangle|i\rangle\langle j|$$

$$= \sum_{ij}\langle i|\mathcal{O}_1|j\rangle a_i^\dagger|\rangle\langle|a_j$$

$$\mathcal{O}_1 = \sum_i\sum_j\langle i|h|j\rangle a_i^\dagger a_j$$

$$\langle\Psi_a^r|\mathcal{O}_1|\Psi_0\rangle = \sum_i\sum_j\langle i|h|j\rangle\langle\Psi_0|a_a^\dagger a_r a_i^\dagger a_j|\Psi_0\rangle$$

$$\begin{aligned}
a_a^\dagger a_r a_i^\dagger a_j &= a_a^\dagger(\delta_{ir} - a_i^\dagger a_r)a_j \\
&= a_a^\dagger\delta_{ir}a_j - a_a^\dagger a_i^\dagger a_r a_j \\
&= \delta_{ir}a_a^\dagger a_j + a_i^\dagger a_a^\dagger a_r a_j \\
&\qquad - a_i^\dagger a_a^\dagger a_j a_r \\
&\qquad - a_i^\dagger(\delta_{aj} - a_j a_a^\dagger)a_r
\end{aligned}$$

$$a_a^\dagger a_r a_i^\dagger a_j = \delta_{ir}a_a^\dagger a_j - \delta_{aj}a_i^\dagger a_r + a_i^\dagger a_j a_a^\dagger a_r \Rightarrow$$

$$\delta_{ir}\underbrace{\langle\Psi_0|a_a^\dagger a_j|\Psi_0\rangle}_{=1 \Leftrightarrow a=j} - \delta_{aj}\langle\Psi_0|a_i^\dagger \underbrace{a_r|\Psi_0\rangle}_{=0} + \langle\Psi_0|a_i^\dagger a_j a_a^\dagger \underbrace{a_r|\Psi_0\rangle}_{=0}$$

$$\boxed{\langle\Psi_0|\mathcal{O}_1|\Psi_0\rangle = \sum_i\sum_j\langle i|h|j\rangle\delta_{ir}\cdot\delta_{aj} = \langle r|h|a\rangle}$$

NOTA

| HOJA |
| --- |
| FECHA |

b) $\langle \Psi_a^r | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \sum_b \langle rb || ab \rangle$

En realidad la demostración con las reglas tiene que ser más cuidadosa y pulcra: no entra en este margen! $\rightarrow$

$$\mathcal{O}_2 = \tfrac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} |ij\rangle\langle ij| \mathcal{O}_2 |kl\rangle\langle kl|$$

$$\mathcal{O}_2 = \tfrac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} \langle ij| \mathcal{O}_2 |kl\rangle\, |ij\rangle\langle kl|$$

usamos las reglas

$$\mathcal{O}_2 = \tfrac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} \langle ij || kl\rangle \quad a_i^\dagger a_j^\dagger |X| a_l a_k$$

$$\sum_{ij}\sum_{kl} \langle \Psi_0 | a_a^\dagger a_r\, a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi_0 \rangle \langle ij || kl \rangle \tfrac{1}{2}$$

La idea es la misma que en el inciso anterior, llevar $a_r\, a_a^\dagger$ que sé como operan debido a que a ciencia cierta $\chi_a \in |\Psi_0\rangle$ y $\chi_r \notin |\Psi_0\rangle$

$$a_a^\dagger(\delta_{ir} - a_i^\dagger a_r) a_j^\dagger a_l a_k = \delta_{ir} a_a^\dagger a_j^\dagger a_l a_k - a_a^\dagger a_i^\dagger a_r a_j^\dagger a_l a_k$$

$$-\delta_{ir} a_j^\dagger a_a^\dagger a_l a_k + a_i^\dagger a_a^\dagger a_r a_j^\dagger a_l a_k =$$

$$-\delta_{ir} a_j^\dagger (\delta_{al} - a_l a_a^\dagger) a_k + a_i^\dagger a_a^\dagger (\delta_{rj} - a_j^\dagger a_r) a_l a_k =$$

$$\underbrace{-\delta_{ir}\delta_{al} a_j^\dagger a_k}_{\mathrm{I}} + \delta_{ir} a_j^\dagger a_l a_a^\dagger a_k + \delta_{rj} a_i^\dagger a_a^\dagger a_l a_k - a_i^\dagger a_a^\dagger a_j^\dagger a_r a_l a_k =$$

$$\delta_{ir} a_j^\dagger a_l (\delta_{ak} - a_k a_a^\dagger) + \delta_{rj} a_i^\dagger (\delta_{al} - a_l a_a^\dagger) a_k$$

$$+ \underbrace{\delta_{ir}\delta_{ak} a_j^\dagger a_l}_{\mathrm{II}} \qquad \underbrace{\delta_{rj}\delta_{al} a_i^\dagger a_k}_{\mathrm{III}} - \delta_{rj} a_i^\dagger a_l \underbrace{a_a^\dagger a_k}_{(\delta_{ak} - a_k a_a^\dagger)}$$

$$\underbrace{-\delta_{ir} a_j^\dagger a_l a_k a_a^\dagger}_{\mathrm{IV}} \quad \underbrace{-\delta_{rj}\delta_{ak} a_i^\dagger a_l}_{\mathrm{V}} \quad \underbrace{+\delta_{rj} a_i^\dagger a_l a_k a_a^\dagger}_{\mathrm{X}}$$

$$-a_i^\dagger [\delta_{aj} - a_j a_a^\dagger] a_r a_l a_k$$

$$-\delta_{aj} a_i^\dagger a_r a_l a_k + a_i^\dagger a_j a_a^\dagger a_r a_l a_k$$

$$+\delta_{aj} a_i^\dagger a_l a_r a_k - a_i^\dagger a_j (\delta_{al} - a_l a_a^\dagger) a_r a_k$$

$$\underbrace{-\delta_{aj} a_i^\dagger a_l a_k a_r}_{\mathrm{VI}} - a_i^\dagger a_j \delta_{al} a_r a_k + a_i^\dagger a_j a_l a_a^\dagger a_r a_k$$

$$\underbrace{+\delta_{al} a_i^\dagger a_j a_k a_r}_{\mathrm{VII}} - a_i^\dagger a_j a_l (\delta_{ak} - a_k a_a^\dagger) a_r$$

$$-\delta_{ak} a_i^\dagger a_j a_l a_r + \delta_{ak} a_i^\dagger a_j a_l a_k a_a^\dagger a_r$$

$$\underbrace{-\delta_{ak} a_i^\dagger a_j a_l a_r}_{\mathrm{VIII}} + \underbrace{\delta_{ak}\, (a_i^\dagger a_j a_l a_k a_a^\dagger a_r)}_{\mathrm{IX}}$$

Ahora analizando los sandwiches entre $|\Psi_0\rangle$ se tiene que siempre que tengamos

$\ldots a_a^\dagger |\Psi_0\rangle$, $\ldots a_r |\Psi_0\rangle$ dan elementos nulos (con IV, X, VI, VII, VIII, IX)

, con lo cual sobreviven I, II, III, V

$$\langle \Psi_0 | a_a^\dagger a_r\, a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi_0 \rangle = -\delta_{ir}\delta_{al} \langle \Psi_0 | a_j^\dagger a_k | \Psi_0 \rangle + \delta_{ir}\delta_{ak} \langle \Psi_0 | a_j^\dagger a_l | \Psi_0 \rangle$$

NOTA $\quad -\delta_{ir}\delta_{al}\,\delta_{jk} + \delta_{ir}\delta_{ak}\,\delta_{jl}$

$$+\delta_{rj}\delta_{al}\langle\Psi_0|a_i^\dagger a_k|\Psi_0\rangle \quad - \delta_{rj}\delta_{ak}\langle\Psi_0|a_i^\dagger a_l|\Psi_0\rangle$$

$$+\delta_{rj}\delta_{al}\delta_{ik} - \delta_{rj}\delta_{ak}\delta_{il}$$

$$\langle\Psi_r^a|\mathcal{O}_2|\Psi_0\rangle = \tfrac{1}{2}\sum_i\sum_j\sum_k\sum_l \langle ij||kl\rangle\big(-\delta_{ir}\delta_{al}\delta_{jk} + \delta_{ir}\delta_{ak}\delta_{jl} + \delta_{rj}\delta_{al}\delta_{ik} - \delta_{rj}\delta_{ak}\delta_{il}\big)$$

$$= -\sum_b \tfrac{1}{2}\langle rb||ba\rangle + \sum_b \tfrac{1}{2}\langle rb||ab\rangle + \sum_b \tfrac{1}{2}\langle br||ba\rangle - \sum_b \tfrac{1}{2}\langle br||ab\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\sum_b\big(-\langle rb|ba\rangle + \langle rb|ab\rangle + \langle rb|ab\rangle - \langle rb|ba\rangle + \langle br|ba\rangle - \langle br|ab\rangle - \langle br|ab\rangle + \langle br|ba\rangle\big)$$

$$\sum_b -\langle rb|ba\rangle + \langle rb|ab\rangle + \langle br|ba\rangle - \langle br|ab\rangle$$

NOTA

**Serie 4** | Movimiento correlacionado de los electrones: Interacción de configuraciones | HOJA | FECHA

**1.**

a) $^1D \to$ ¿es hermítica?

$$^1D(\vec{x}_1|\vec{x}_1') = N\,^1\Gamma(\vec{x}_1|\vec{x}_1')$$
$$= N \cdot \int d\vec{x}_2 \ldots d\vec{x}_N\,^N\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N)\,^N\Phi^*(\vec{x}_1',\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N)$$

Sea que tomo $\vec{x}_1 \to \vec{x}_1'$ y $\vec{x}_1' \to \vec{x}_1$ y conjugo: $^1D^*(\vec{x}_1|\vec{x}_1') \Rightarrow$

$$^1D^*(\vec{x}_1'|\vec{x}_1) = N \cdot \int d\vec{x}_2 \ldots d\vec{x}_N\,^N\Phi^*(\vec{x}_1',\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N)\,^N\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N)$$

Como son $^N\Phi$ funciones escalares es lo mismo:

$$^1D^*(\vec{x}_1'|\vec{x}_1) = {}^1D(\vec{x}_1|\vec{x}_1') \Rightarrow \boxed{^1D \text{ es hermítica}}$$

b) $tr(^1D) = N$

$$tr(^1D(\vec{x}_1|\vec{x}_1)) = \int d\vec{x}_1\,^1D(\vec{x}_1|\vec{x}_1)$$
$$= N\int d\vec{x}_1\,^1\Gamma(\vec{x}_1|\vec{x}_1)$$
$$= N\underbrace{\int d\vec{x}_1 \int d\vec{x}_2 \ldots d\vec{x}_N\,|\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N)|^2}_{\text{por hallarse normalizada } \Phi}$$
$$= N$$

c)
$$\mathcal{O}_1 = \sum_i^N h(i)$$

1. $$\langle\Phi^N|\mathcal{O}_1|\Phi^N\rangle = \int d\vec{x}_1 \ldots d\vec{x}_N \langle\Phi^N|\sum_i^N \hat{h}(i)|\vec{X}\rangle\langle\vec{X}|\Phi^N\rangle$$
$$= \sum_i^N \int dx_1 \ldots dx_N \langle\Phi^N|\vec{X}\rangle h_i(x_i)\langle\vec{X}|\Phi^N\rangle$$
$$= \sum_i^N \int dx_1 \ldots dx_N\,\Phi^{N*}(x_1,\ldots,x_N)\,h(x_i)\,\Phi^N(x_1,\ldots,x_N)$$
$$= \sum_i^N \int dx_1 \ldots dx_N\,h(x_i)\,\Phi^N(x_1,\ldots,x_N)\,\Phi^{N*}(x_1,\ldots,x_N)$$
$$= \int dx_1\,h(x_1)\int dx_2\ldots dx_N\,\Phi^N(x_1,\ldots,x_N)\,\Phi^{N*}(x_1,\ldots,x_N) +$$
$$\int dx_2\,h(x_2)\int dx_1 dx_3\ldots dx_N\,\Phi^N(\vec{x})\,\Phi^{N*}(\vec{x}) +$$
$$\int dx_3\,h(x_3)\int dx_1 dx_2 dx_4\ldots dx_N\,\Phi^N(\vec{x})\,\Phi^{N*}(\vec{x}) + \ldots$$

Pero las variables son mudas

$$= N\int dx_1\,h(x_1)\int dx_2\ldots dx_N\,\Phi^N(x_1,\ldots,x_N)\,\Phi^{N*}(x_1,\ldots,x_N)$$
$$= \int dx_1\,h(x_1)\,^1D(x_1|x_1) \equiv \int dx_1\left[\hat{h}(x_1)\,^1\hat{D}(x_1|x_1')\right]_{x_1=x_1'}$$

Puedo pensar que $h(x_1)$ "opera" sobre $^1D(x_1|x_1')$ y pasa $x_1' \to x_1$

NOTA

ii.

$$\langle \Phi^N | O_1 | \Phi^N \rangle = \int dx_1 \ldots dx_N \, \Phi^{N*}(x_1,\ldots,x_N)\left(\sum_i^N h(x_i)\right)\Phi^N(x_1,\ldots,x_N)$$
$$= \int dx_1 \ldots dx_N \sum_i^N h(x_i)\, \Phi^N(x_1,\ldots,x_N)\, \Phi^{N*}(x_1,\ldots,x_N)$$

Usando lo anterior podemos poner:

$$tr\left(h(\vec{x}_1)\,{}^1D(\vec{x}_1|\vec{x}_1')\right) = \int d\vec{x}_1 \, h(\vec{x}_1)\, N \int d\vec{x}_2 \ldots d\vec{x}_N \, \Phi^N(x_1,\ldots,x_N)\, \Phi^{N*}(x_1,\ldots,x_N)$$
$$= \int d\vec{x}_1 \, h(\vec{x}_1)\, N \int d\vec{x}_2 \ldots d\vec{x}_N \, |\Phi^N(\vec{x}_1,\ldots,\vec{x}_N)|^2$$
$$tr\left(h\,{}^1D\right) = \langle \Phi^N | O_1 | \Phi^N \rangle$$

2.

$$O_1 = \sum_i^N h(i)$$

$$tr\left(h\,{}^1D\right) = \sum_{jk} h_{jk}\,{}^1D_{kj} = \langle \Phi^N | O_1 | \Phi^N \rangle$$

Del ejercicio anterior

$$\sum_i^N \sum_{jk} |\chi_j\rangle\langle\chi_j| h(i) |\chi_k\rangle\langle\chi_k|$$
$$\sum_{jk} \langle j | h | k \rangle\, |\chi_j\rangle\langle\chi_k|$$
$$O_1 = \sum_{jk} h_{jk}\, a_j^\dagger a_k$$
$$\langle \Phi^N | \sum_{jk} h_{jk}\, a_j^\dagger a_k | \Phi^N \rangle = \sum_{jk} h_{jk} \langle \Phi^N | a_j^\dagger a_k | \Phi^N \rangle$$

Comparando:

$$\boxed{{}^1D_{kj} = \langle \Phi^N | a_j^\dagger a_k | \Phi^N \rangle}$$

ii.

Si $|\Phi\rangle = |\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\ldots\chi_N\rangle \rightarrow$

$${}^1D_{ij} = \langle \Psi_0 | a_j^\dagger a_i | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | (\delta_{ij} - a_i a_j^\dagger) | \Psi_0 \rangle$$
$$= \delta_{ij} - \underbrace{\langle \Psi_0 | a_i a_j^\dagger | \Psi_0 \rangle}_{=0 \text{ con } i=j}$$

Sea $j \neq i \Rightarrow {}^1D_{ij} = 0$

se puede poner:

Sea $i = j \Rightarrow i \in \{1,2,\ldots,N\} \rightarrow \boxed{{}^1D_{ij} = \delta_{ij}\nu_i = \nu_j}$

$$\nu_i = \begin{cases} 1 & \text{si } i \in \{1,2,\ldots,N\} \\ 0 & \text{si } i \notin \{1,2,\ldots,N\} \end{cases}$$

Lo último es equivalente a que $\begin{cases} 1 & \text{si } i \in \text{spin-orbitales ocupados} \\ 0 & \text{si } i \in \text{spin-orbitales virtuales} \end{cases}$

NOTA

HOJA

FECHA

**4.** Este considera dos grupos de niveles muy proximos 1,2 y 3,4 con lo cual estaremos utilizando una función de estado UHF (unrestricted) que toma, en la construcción de los spines orbitales diferentes partes espaciales.

$$\psi_3 \; \uparrow \quad \downarrow \; \psi_4 \Big] \chi_3, \chi_4$$
$$\psi_1 \; \uparrow \quad \downarrow \; \psi_2 \Big] \chi_{1,2}$$

Así:

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\alpha\, \psi_2\beta\rangle$$

, en comparación a $|\Psi_0\rangle^{HF} = |\psi_1\alpha\, \psi_1\beta\rangle \equiv |1\bar{1}\rangle$ (para $H_2$)

Por ahora lo dejamos de lado

**5.**

a) Básicamente por:

1. la spin-adaptación
2. la simetría espacial

La molécula de $H_2$ en base mínima tiene: $\binom{2K}{N} = \binom{4}{2} = 6$ determinantes de Slater, de los cuales son: cuatro simplemente excitados, uno doblemente excitado y uno el fundamental

$HF \rightarrow |\Psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle$

Como el fundamental $|\Psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle$ tiene $\mathcal{S}^2 = 0$, entonces los otros deben tener igual simetría de spin. Los 1-excitados no son autoestados de $\mathcal{S}^2$ con lo cual deben spin-adaptarse en:

1 singlete $\quad \mathcal{S}^2 = 0 \quad \mathcal{S}_z = 0$
1 triplete $\quad \mathcal{S}^2 = 1 \quad \mathcal{S}_z = -1, 0, +1$

Luego tomaré el singlete, que será una CL de $|1\bar{2}\rangle, |\bar{1}2\rangle$. Entonces tengo al momento 3 estados.

Finalmente dado que el $H_2$ soporta simetría de inversión $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$, se tiene que la función de onda debe ser simétrica respecto a la inversión espacial. Tenemos:

$$\psi_1 \propto \phi(\vec{r}_1) + \phi(\vec{r}_2) \quad \text{(simetría física gerade)}$$

$$\psi_2 \propto \phi(\vec{r}_1) - \phi(\vec{r}_2) \quad \text{(simetría física ungerade)}$$

Nuestra función de onda deberá ser "gerade", entonces:

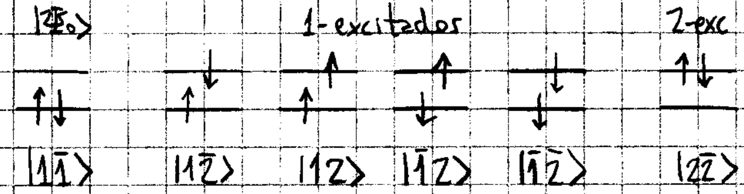
$|1\bar{1}\rangle \rightarrow g \cdot g = g \qquad |1\bar{2}\rangle \rightarrow g \cdot u = u$
$|2\bar{2}\rangle \rightarrow u \cdot u = g \qquad |\bar{1}2\rangle \rightarrow g \cdot u = u$

NOTA

Se ve que la CL del estado 1-excitado spin-adaptado no soporta la simetría gerade puesto que es producto de funciones gerade * ungerade, lo cual da como resultado ungerade.

En resumen nos quedamos, para $H_2$ en base mínima, con $|\Psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle$ y con $|2\bar{2}\rangle$. Esto desemboca obviamente en $\mathbb{H}$ e 2x2

b) Tenemos:




La spin-adaptación de los 1-excitados me deja un singlete y un triplete, de $S^2=0$ y $S^2=1$; entonces tomo el singlete

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

Sin embargo, dada la simetría espacial explicada en el apartado anterior termino tirando el singlete por ser de simetría ungerade. Entonces:

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c|2\bar{2}\rangle$$

- $\langle\Psi_0|\mathcal{H}-E_0|\Phi_0\rangle = E_{CORR}$

$$\langle\Psi_0|\mathcal{H}-E_0\left(|\Psi_0\rangle + c|2\bar{2}\rangle\right) = E_{CORR}$$

$$c\langle\Psi_0|\mathcal{H}-E_0|2\bar{2}\rangle = E_{CORR}$$

$$c\langle1\bar{1}|\mathcal{H}|2\bar{2}\rangle = E_{CORR}$$

$$c\langle1\bar{1}|2\bar{2}\rangle = E_{CORR} = c\,(12|12) \Rightarrow \quad E_{CORR} = cK_{12}$$

- $\langle2\bar{2}|\mathcal{H}-E_0|\Phi_0\rangle = \langle2\bar{2}|\Phi_0\rangle E_{CORR}$

$$\langle2\bar{2}|\mathcal{H}-E_0\left(|1\bar{1}\rangle + c|2\bar{2}\rangle\right) = c\,E_{CORR}$$

$$\langle2\bar{2}|\mathcal{H}|1\bar{1}\rangle - E_0c + c\langle2\bar{2}|\mathcal{H}|2\bar{2}\rangle =$$

$$K_{12} + c\underbrace{\langle2\bar{2}|\mathcal{H}-E_0|2\bar{2}\rangle}_{2\Delta} = c\,E_{CORR} \qquad \Rightarrow \quad c\,E_{CORR} = K_{12} + c\,2\Delta$$

$$E_{CORR}^2 = K_{12}^2 + E_{CORR}\,2\Delta$$

$$2\Delta = 2h_{22} + J_{22} - \left(2h_{11} + J_{11}\right)$$

$$\boxed{E_{CORR} = \frac{2\Delta \pm \sqrt{4\Delta^2 + 4K_{12}^2}}{2}}$$

▲ Energía de correlación del $H_2$ dentro de la base mínima de dicha molécula.

Luego será $c = \dfrac{K_{12}}{E_{CORR} - 2\Delta}$

Entonces, la energía exacta será:

$$\mathcal{E}_0 = E_0 + E_c = 2h_{11} + J_{11} + \Delta \pm \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}$$

NOTA

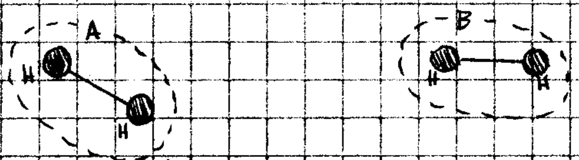
| HOJA |
| --- |
| FECHA |

**6.**

Dos moléculas de $H_2$ no-interactuantes.

$$\#\ \text{det}: \binom{2K}{N} = \binom{8}{4} = \frac{8\cdot7\cdot6\cdot5}{4\cdot3\cdot2} = 70 \text{ det.}$$

$$\#\ 2\text{-exc.}: \binom{4}{2}\binom{4}{2} = \frac{4\cdot3}{2}\cdot\frac{4\cdot3}{2} = 36 \text{ dobles}$$

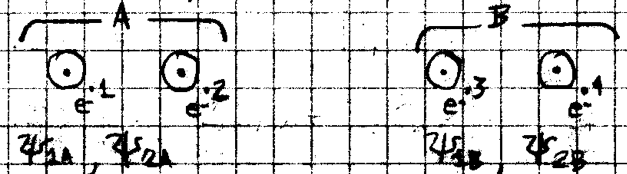



Son cuatro electrones que podemos separar de a dos en soluciones conocidas (base mínima)


$$|\Psi_0\rangle = |1_A\bar{1}_A 1_B\bar{1}_B\rangle \quad ; \quad |\Psi_{1_A\bar{1}_A 1_B\bar{1}_B}^{2_A\bar{2}_A 2_B\bar{2}_B}\rangle = |2_A\bar{2}_A 2_B\bar{2}_B\rangle$$

el fundamental — El cuádruple excitado

El cuádruple excitado no acoplará con el $|\Psi_0\rangle$ ni con los simples $|\Psi_a^r\rangle$. De los dobles, aquellos que acoplarán con $|\Psi_0\rangle$ serán: los que tengan spin $S=0$ y dentro de ellos los que no mezclen los espacios A B, porque si definimos




Resulta que los electrones 1,2 no pueden encontrarse en los orbitales B; y los 3,4 no pueden hallarse en los orbitales A; además supongamos

$$\langle 1_A\bar{1}_A 1_B\bar{1}_B|\mathcal{H}|2_A\bar{1}_A 1_B\bar{2}_B\rangle \quad \text{, donde}$$


(hemos excitado uno de cada espacio)

Según reglas será:

$$\langle \underbrace{1_A}\bar{1}_A 1_B \underbrace{\bar{1}_B}|\mathcal{H}|\underbrace{2_A}\bar{1}_A 1_B\underbrace{\bar{2}_B}\rangle = \langle 1_A\bar{1}_B|2_A\bar{2}_B\rangle$$

$$\int d1\, d4\, \underbrace{\psi_{1A}^*\alpha^*}_{1}\ \underbrace{\psi_{1B}^*\beta^*}_{4}\ r_{14}^{-1}\ \underbrace{\psi_{2A}\alpha}_{1}\ \underbrace{\psi_{2B}\beta}_{4}$$

$$\int d1\, d4\, \psi_{1A}^*\ \psi_{1B}^*\ r_{14}^{-1}\ \psi_{2A}\ \psi_{2B} = (1_A 2_A|1_B 2_B)$$

Pero en realidad $r_{14}^{-1}\to 0$ pues están separadas ambas moléculas una distancia $\infty$ con lo cual viene justamente a anular las transiciones de electrones del sistema A al B y viceversa. Resultarán:

$$r_{14}^{-1}\to 0\ ;\ r_{13}^{-1}\to 0\ ;\ r_{24}^{-1}\to 0\ ;\ r_{12}^{-1},\ r_{34}^{-1}\ ;\ r_{23}^{-1}\to 0$$

, siendo $r_{12}^{-1}$, $r_{34}^{-1}$ las únicas que no tienden a cero; entonces tendremos integrales del tipo

$$\langle 1_A\bar{1}_A|2_A\bar{2}_A\rangle \quad \text{ó} \quad \langle 1_B\bar{1}_B|2_B\bar{2}_B\rangle \qquad r_{12}^{-1}$$

que provendrán desde términos:

NOTA

$$\langle 1_A \bar{1}_A 1_B \bar{1}_B | \mathcal{H} | 2_A \bar{2}_A 1_B \bar{1}_B \rangle \quad , \quad \langle 1_A \bar{1}_A 1_B \bar{1}_B | \mathcal{H} | 1_A \bar{1}_A 2_B \bar{2}_B \rangle$$

, que vinculan a los electrones 1,2 en el primer caso, y 3 y 4 en el segundo

Los simplemente excitados no entrarán en el cálculo por cuestiones de simetría (sic SZABO). Quedándonos solamente con las excitaciones dobles se tiene:

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + C_1 \underbrace{|2_A \bar{2}_A 1_B \bar{1}_B\rangle}_{|D_1\rangle} + C_2 \underbrace{|1_A \bar{1}_A 2_B \bar{2}_B\rangle}_{|D_2\rangle}$$

$$(\mathcal{H} - E_0)|\Phi_0\rangle = E_{corr}|\Phi_0\rangle \rightarrow (\mathcal{E}_0 - E_0)|\Phi_0\rangle = E_{corr}|\Phi_0\rangle$$

* $\langle D_1 | \mathcal{H} - E_0 | \Phi_0\rangle = E_{corr} \langle D_1 | \Phi_0 \rangle$

$$\langle D_1 | \mathcal{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_c \left( \overbrace{\langle D_1 | \Psi_0 \rangle}^{=0} + C_1 + C_2 \overbrace{\langle D_1 | D_2 \rangle}^{=0} \right)$$

$$C_1 \langle D_1 | \mathcal{H} - E_0 | D_1 \rangle + C_2 \langle D_1 | \mathcal{H} - E_0 | D_2 \rangle + \underbrace{\langle D_1 | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_0 \rangle}_{=K_{12}} = E_c \cdot C_1$$

$$C_1 \Gamma_{11} + C_2 \Delta_{12} + K_{12} = E_c C_1$$

* $\langle D_2 | \mathcal{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_c \left( \underbrace{\langle D_2 | \Psi_0 \rangle}_{=0} + C_1 \underbrace{\langle D_2 | D_1 \rangle}_{=0} + C_2 \right)$

$$\langle D_2 | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_0 \rangle + C_1 \langle D_2 | \mathcal{H} - E_0 | D_1 \rangle + C_2 \langle D_2 | \mathcal{H} - E_0 | D_2 \rangle = E_c \cdot C_2$$

$$C_1 \langle D_2 | \mathcal{H} - E_0 | D_1 \rangle + C_2 \langle D_2 | \mathcal{H} - E_0 | D_2 \rangle + \underbrace{\langle D_2 | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_0 \rangle}_{=K_{12}} = E_c \cdot C_2$$

$$C_1 \Delta_{21} + C_2 \Gamma_{22} + K_{12} = E_c \cdot C_2$$

* $(\mathcal{H} - E_0)|\Phi_0\rangle = E_c |\Phi_0\rangle$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_c \underbrace{\langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle}_{=1} = E_c$$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} - E_0 \left( |\Psi_0\rangle + C_1 |D_1\rangle + C_2 |D_2\rangle \right) = E_c$$

$$C_1 \langle \Psi_0 | \mathcal{H} - E_0 | D_1 \rangle + C_2 \langle \Psi_0 | \mathcal{H} - E_0 | D_2 \rangle = E_c$$

$$C_1 \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | D_1 \rangle + C_2 \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | D_2 \rangle = E_c$$

$$\langle 1_A \bar{1}_A 1_B \bar{1}_B | \mathcal{H} | 2_A \bar{2}_A 1_B \bar{1}_B \rangle = \langle 1_A \bar{1}_A || 2_A \bar{2}_A \rangle$$

$\psi_{2A}\beta \quad \psi_{2A}\alpha$

$$= \int d1\, d2\, \psi_{1A}^* \alpha^* \psi_{1A}^* \beta^* r_{12}^{-1} \psi_{2A} \alpha \psi_{2A} \beta - \underbrace{\int d1\, d2\, \psi_{1A}^* \alpha^* \psi_{1A}^* \beta^* r_{12}^{-1}}_{=0 \text{ por spin}}$$

$$= \int d1\, d2\, \psi_{1A}^* \psi_{1A}^* r_{12}^{-1} \psi_{2A} \psi_{2B} = (1_A 2_A | 1_A 2_A)$$

$$\psi_{1A}^*(1) \psi_{2A}(1) r_{12}^{-1} \psi_{1A}^*(2) \psi_{2A}(2) \quad \text{si } \psi \in \mathbb{R}$$

$$= K_{12}$$

$$\langle 1_A \bar{1}_A 1_B \bar{1}_B | \mathcal{H} | 1_A \bar{1}_A 2_B \bar{2}_B \rangle = \langle 1_B \bar{1}_B || 2_B \bar{2}_B \rangle = K_{12}$$

Pues es lo mismo en cada subespacio (A ó B)

NOTA

HOJA

FECHA

$$c_1 K_{12} + c_2 K_{12} = E_c \quad \rightarrow \quad (c_1+c_2) K_{12} = E_c$$

$$K_{12} + c_1 \Delta_{12} + c_2 \Gamma_{22} = E_c\, c_2$$

$$K_{12} + c_1 \Gamma_{11} + c_2 \Delta_{12} = E_c\, c_1$$

$$\Delta_{12} = \langle D_1 | \mathcal{H} - E_0 | D_2 \rangle = \langle 1_A \bar{1}_A 2_B \bar{2}_B | \mathcal{H} | 2_A \bar{2}_A 1_B \bar{1}_B \rangle = 0$$

difieren en cuatro spín orbitales

$$\Gamma_{11} = \langle D_1 | \mathcal{H} - E_0 | D_1 \rangle = \langle 2_A \bar{2}_A 1_B \bar{1}_B | \mathcal{H} | 2_A \bar{2}_A 1_B \bar{1}_B \rangle - E_0$$

'A' | 'B'

$$\cancel{2h_{11}} + 2h_{22} + \cancel{J_{11}} + J_{22} - (\cancel{2h_{11}} + 2h_{11} + \cancel{J_{11}} + J_{11})$$

$$\Gamma_{22} = \langle D_2 | \mathcal{H} - E_0 | D_2 \rangle = \langle 1_A \bar{1}_A 2_B \bar{2}_B | \mathcal{H} | 1_A \bar{1}_A 2_B \bar{2}_B \rangle$$

'A' | 'B'

$$\cancel{2h_{11}} + 2h_{22} + \cancel{J_{11}} + J_{22} - 2K_{12} - (\cancel{2h_{11}} + 2h_{11} + \cancel{J_{11}} + J_{11})$$

$$\Rightarrow \Gamma_{11} = \Gamma_{22} \equiv \Gamma = 2h_{22} + J_{22} - 2h_{11} - J_{11}$$

$$(c_1+c_2) K_{12} = E_c$$

$$K_{12} + c_2 \Gamma = E_c \cdot c_2 \qquad c_2 (E_c - \Gamma) = K_{12}$$

$$K_{12} + c_1 \Gamma = E_c \cdot c_1 \qquad c_1 (E_c - \Gamma) = K_{12} \rightarrow c_1 = c_2 = c$$

Este elemento es trivialmente nulo pues $\langle \Psi_0 | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_0 \rangle$

$$\begin{array}{c} |\Psi_0\rangle \\ |D_1\rangle \\ |D_2\rangle \end{array} \begin{pmatrix} 0 & K_{12} & K_{12} \\ K_{12} & \Gamma & 0 \\ K_{12} & 0 & \Gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E_c \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

La matriz para $[\mathcal{H} - E_0]$ resulta ser (normalización intermedia)

$$c = \frac{E_c}{2K_{12}}$$

$$c = \frac{E_c}{2c(E_c - \Gamma)}$$

$$c = \sqrt{\frac{E_c}{2(E_c - \Gamma)}}$$

$$E_c = 2^{1/2} K_{12} \frac{E_c^{1/2}}{(E_c - \Gamma)^{1/2}}$$

$$E_c^{1/2} = \frac{2^{1/2} K_{12}}{(E_c - \Gamma)^{1/2}}$$

$$E_c (E_c - \Gamma) = 2K_{12}^2$$

$$E_c^2 - E_c \Gamma - 2K_{12}^2 = 0$$

$$E_c = \frac{\Gamma \pm \sqrt{\Gamma^2 + 8K_{12}^2}}{2} \Rightarrow$$

Hemos llegado a la energía de correlación para el sistema con una CI trun-

NOTA

cada a segundo orden.

Recordando que para una molécula en base mínima se tenía:

$$E_c = \Delta \pm \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2} \qquad \text{donde} \quad \Delta = h_{22} + \frac{J_{22}}{2} - h_{11} - \frac{J_{11}}{2}$$

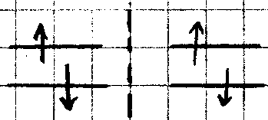
y viendo que $\Gamma = 2h_{22} + J_{22} - 2h_{11} \Rightarrow 2\Delta = \Gamma \Rightarrow$ podemos escribir la $E_c$ a orden dos como

$$E_c^{(2)} = \frac{2\Delta \pm \sqrt{4\Delta^2 + 8K_{12}^2}}{2} = \boxed{\Delta \pm \sqrt{\Delta^2 + 2K_{12}^2} = E_c^{(2)}}$$

y como se ve $E_c^{(2)} \neq 2E_c \Rightarrow$ Hay inconsistencia de tamaño

• **Notas** •

* Al formar las dos moléculas subespacios A y B, separados por una distancia infinita, NO les permitimos interactuar de ningún modo por ello



$|2_A\bar{1}_A 2_B\bar{1}_B\rangle$ es tal que:

$\langle 2_A\bar{1}_A 2_B\bar{1}_B|\mathcal{H}-E_0|2_A\bar{1}_A 2_B\bar{1}_B\rangle$

no tiene energías que crucen $A \rightleftarrows B \Rightarrow$ será su aporte: $2h_{11} + 2h_{22} + J_{ii}\cdot 2$

(Nótese que no hay $K_{ii}$)

* En la normalización intermedia estaremos evaluando elementos del operador $(\hat{\mathcal{H}} - E_0\hat{\mathbb{1}})$

, con lo cual $(\mathcal{H}-E_0)|\Psi_0\rangle \neq 0 \Rightarrow \langle D_1|\mathcal{H}-E_0|\Psi_0\rangle = \langle D_1|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle$

ojo:

$\langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle = E_0 \to \langle\Psi_0|\mathcal{H}-E_0|\Psi_0\rangle = 0$ pero no significa $(\mathcal{H}-E_0)|\Psi_0\rangle = 0$

NOTA

HOJA

FECHA

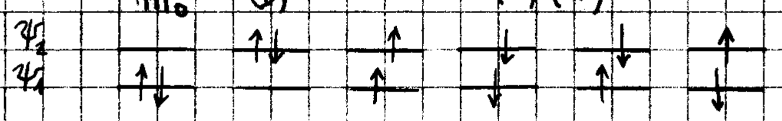
**7.** $HeH^+$ → $2e^-$ $(1s^{He})$, $0e^-$ $(1s^{H})$

2 orbitales $\{\phi_{He}, \phi_H\}$ en base mínima $\Rightarrow$ $\{\psi_1, \psi_2\}$

$\binom{4}{2} = 6$ determinantes de Slater

$\binom{2}{1}\binom{2}{1} = 4$ S , 1 D , 1 $HF_0$

$HF_0$ (D)



Estas serán todas las posibilidades

$|1\bar{1}\rangle$ $|2\bar{2}\rangle$ $|12\rangle$ $|\bar{1}\bar{2}\rangle$ $|1\bar{2}\rangle$ $|\bar{1}2\rangle$

$S=0$ $S=0$ CL de $S=0$

Como requiere $S=0 \to S^2=0 \Rightarrow$ necesito el singlete de los 1-excitados.
La CL spin adaptada para el singlete de los simplemente excitados será:

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

$$S^2\,|^1\Psi_1^2\rangle = 1/\sqrt{2}\left[\left(S_- S_+ + S_z + S_z^2\right)\left(|\psi_1\alpha\,\psi_2\beta\rangle - |\psi_2\alpha\,\psi_1\beta\rangle\right)\right]$$

$$|1\bar{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\beta(2) - \psi_1(2)\alpha(2)\psi_2(1)\beta(1)\right)$$
$$+|2\bar{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(+\psi_2(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) - \psi_2(2)\alpha(2)\psi_1(1)\beta(1)\right) \Rightarrow \text{sumando}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left[\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)\right]\alpha(1)\beta(2) - \left[\psi_1(2)\psi_2(1) + \psi_2(2)\psi_1(1)\right]\alpha(2)\beta(1)\right)$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_2(1)\psi_1(2)\right)\left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right]$$

$2S_z(1)\,S_z(2)$

$$S^2\left(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right) = S^2(1) + S^2(2) + S_-(1)S_+(2) + S_+(1)S_-(2) +$$
$$= 3/4\,\alpha(1)\beta(2) + 3/4\,\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) - 1/2\,\alpha(1)\beta(2)$$
$$- 3/4\,\alpha(2)\beta(1) - 3/4\,\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1) + 1/2\,\alpha(2)\beta(1)$$
$$= 1/2\,\alpha(1)\beta(2) - 1/2\,\alpha(1)\beta(2) + 1/2\,\beta(1)\alpha(2) + 1/2\,\beta(1)\alpha(2)$$
$$= 0 \Rightarrow \text{es el estado con } S=0 \text{ buscado}$$

$$\begin{array}{c|ccc}
 & |1\bar{1}\rangle & |^1\Psi_1^2\rangle & |2\bar{2}\rangle \\
\langle 1\bar{1}| & \langle 1\bar{1}|\mathcal{H}|1\bar{1}\rangle & 0 & x \\
\langle ^1\Psi_1^2| & 0 & x & x \\
\langle 2\bar{2}| & x & x & x
\end{array}$$

→ Será la $E_0^{HF}$

→ Nulos por Brillouin. Cada términos de $|^1\Psi_1^2\rangle$ es un 1-excitado
$\langle \Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_a^r\rangle = 0$

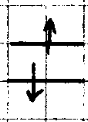
NOTA

Los diagonales se hacen por inspección:

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

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

Difieren en 2 $\chi$

$1\bar{2}$ 2) 1)  $2\bar{1}$ 

$$= \frac{1}{2}\left[ \left(h_{11}+h_{22}+J_{12}\right) + \left(h_{11}+h_{22}+J_{12}\right) + \langle 1\bar{2}\|2\bar{1}\rangle + \langle 2\bar{1}\|1\bar{2}\rangle \right]$$

$\langle 1\bar{2}|2\bar{1}\rangle - \langle 1\bar{2}|\bar{1}2\rangle$

$\langle 2\bar{1}|1\bar{2}\rangle - \langle 2\bar{1}|\bar{2}1\rangle$

$$\langle 1\bar{2}|2\bar{1}\rangle = \iint d1d2\ \underset{(1)}{\psi_1^*\alpha^*}\ \underset{(2)}{\psi_2^*\beta^*}\ r_{12}^{-1}\ \underset{(1)}{\psi_2\alpha}\ \underset{(2)}{\psi_1\beta} = \iint d1d2\ \underset{(1)}{\psi_1^*}\ \underset{(1)}{\psi_2}\ r_{12}^{-1}\ \underset{(2)}{\psi_2^*}\ \underset{(2)}{\psi_1} = (12|21) = K_{12}$$

$\langle 1\bar{2}|\bar{1}2\rangle = 0$ pues mixea spines

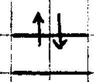
$\langle 2\bar{1}|\bar{2}1\rangle = 0$ "

$$\langle 2\bar{1}|1\bar{2}\rangle = \iint d1d2\ \underset{(1)}{\psi_2^*\alpha^*}\ \underset{(2)}{\psi_1^*\beta^*}\ r_{12}^{-1}\ \underset{(1)}{\psi_1\alpha}\ \underset{(2)}{\psi_2\beta} = \iint d1d2\ \underset{(1)}{\psi_2^*}\ \underset{(1)}{\psi_1}\ r_{12}^{-1}\ \underset{(2)}{\psi_1^*}\ \underset{(2)}{\psi_2} = (21|12) =$$

$K_{21} = K_{12}$ si $\psi$ son reales

$$\circledast\ \langle S|\mathcal{H}|S\rangle = h_{11} + h_{22} + J_{12} + K_{12}$$

$$\circledast\ \langle 2\bar{2}|\mathcal{H}|2\bar{2}\rangle = 2h_{22} + J_{22}$$

2) 1) 

$$\circledast\ \langle 2\bar{2}|\mathcal{H}|1\bar{1}\rangle = \langle 2\bar{2}|1\bar{1}\rangle - \underbrace{\langle 2\bar{2}|\bar{1}1\rangle}_{=0 \text{ por spin ortogonal}}$$

$\langle 2\bar{2}|1\bar{1}\rangle =$

$$\iint d1d2\ \underset{(1)}{\psi_2^*\alpha^*}\ \underset{(2)}{\psi_2^*\beta^*}\ r_{12}^{-1}\ \underset{(1)}{\psi_1\alpha}\ \underset{(2)}{\psi_1\beta}$$

$$\iint d1d2\ \underset{(1)}{\psi_2^*\ \psi_1}\ r_{12}^{-1}\ \underset{(2)}{\psi_2^*\ \psi_1} = (21|21) = K_{21}$$

por ser reales $\psi$

$\langle 2\bar{2}|1\bar{1}\rangle = K_{21}$

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

Ambos difieren en 1 $\chi$ →

$\langle 1|h|2\rangle + \sum_b \langle 1b\|2b\rangle$

$\langle \bar{1}|h|\bar{2}\rangle + \sum_b \langle \bar{1}b\|\bar{2}b\rangle$

$$\langle 1|h|2\rangle = \iint d1d\omega\ \psi_1^*\alpha^*\ h\ \psi_2\alpha = (1|h|2) = h_{12}$$

$$\langle \bar{1}|h|\bar{2}\rangle = (1|h|2) = h_{12}$$

$$\sum_{b}^{N} \langle 1b\|2b\rangle = \langle 1\bar{2}\|2\bar{2}\rangle = \langle 1\bar{2}|2\bar{2}\rangle - \underbrace{\langle 1\bar{2}|\bar{2}2\rangle}_{=0} = \int d1d2\ \underset{(1)}{\psi_1^*}\ \underset{(2)}{\psi_2^*}\ r_{12}^{-1}\ \underset{(1)}{\psi_2}\ \underset{(2)}{\psi_2} = (12|22)$$

$$\sum_{b} \langle \bar{1}b\|\bar{2}b\rangle = \langle \bar{1}2\|\bar{2}2\rangle = \langle \bar{1}2|\bar{2}2\rangle - \underbrace{\langle \bar{1}2|2\bar{2}\rangle}_{=0} = \int d1d2\ \underset{(1)}{\psi_1^*}\ \underset{(2)}{\psi_2^*}\ r_{12}^{-1}\ \underset{(1)}{\psi_2}\ \underset{(2)}{\psi_2} = (12|22)$$

$$\langle {}^1\Psi_1^2|\mathcal{H}|2\bar{2}\rangle = \frac{2}{\sqrt{2}}\left[h_{12} + (12|22)\right]$$

NOTA

HOJA

FECHA

$$\begin{pmatrix} E_0 & 0 & K_{12} \\ 0 & (h_{11}+h_{22}+J_{12}+K_{12}) & \sqrt{2}\left[h_{12}+(12|22)\right] \\ K_{12} & \sqrt{2}\left[h_{12}+(12|22)\right] & 2h_{22}+J_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \mathcal{E}_0 \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} E_0 & 0 & E_{0D} \\ 0 & E_S & E_{SD} \\ E_{0D} & E_{SD} & E_D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \mathcal{E}_0 \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}$$

Necesitaremos que el determinante de $(\mathbb{H}-\mathcal{E}\mathbb{1})$ sea nulo; entonces:

$$\begin{vmatrix} E_0-\mathcal{E} & 0 & E_{0D} \\ 0 & E_S-\mathcal{E} & E_{SD} \\ E_{0D} & E_{SD} & E_D-\mathcal{E} \end{vmatrix} = 0$$

$$(E_0-\mathcal{E})(E_S-\mathcal{E})(E_D-\mathcal{E}) - (E_{0D})(E_S-\mathcal{E})(E_{0D}) - E_{SD}^2(E_0-\mathcal{E}) = 0$$

$$(E_0E_S+\mathcal{E}^2-\mathcal{E}E_0-\mathcal{E}E_S)(E_D-\mathcal{E}) \qquad -E_0E_{SD}^2+E_{SD}^2\mathcal{E}$$

$$E_0E_SE_D+\mathcal{E}^2E_D-\mathcal{E}E_0E_D-\mathcal{E}E_SE_D-E_0E_S\mathcal{E}-\mathcal{E}^3-\mathcal{E}^2E_0-\mathcal{E}^2E_S-E_{0D}^2E_S+\mathcal{E}E_{0D}^2 \downarrow = 0$$

$$-\mathcal{E}^3+\mathcal{E}^2(E_D-E_0-E_S)+\mathcal{E}(-E_0E_D-E_SE_D-E_0E_S+E_{0D}^2+E_{SD}^2)+E_0E_SE_D-E_0E_{SD}^2-E_SE_{0D}^2=0$$

$$|\Phi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle + \tilde{c}_1|^1\Psi_1^2\rangle + \tilde{c}_2|2\bar{2}\rangle$$

$$E_{corr} = \sum_{c_D} \tilde{c}_D\langle\Phi_0|\mathcal{H}-E_0|D\rangle$$

$$E_{corr} = \tilde{c}_2\langle 1\bar{1}|\mathcal{H}-E_0|2\bar{2}\rangle = \tilde{c}_2 K_{12}$$

$$* \ \langle 2\bar{2}|\mathcal{H}-E_0|\Phi_0\rangle = \langle 2\bar{2}|\mathcal{H}|\Phi_0\rangle - \langle 2\bar{2}|E_0|\Phi_0\rangle$$

$$\langle 2\bar{2}|E_{corr}|\Phi_0\rangle = \langle 2\bar{2}|\mathcal{H}|\Phi_0\rangle + \tilde{c}_1\langle 2\bar{2}|\mathcal{H}|^1\Psi_1^2\rangle + \tilde{c}_2\langle 2\bar{2}|\mathcal{H}|2\bar{2}\rangle$$

$$- \langle 2\bar{2}|E_0|2\bar{2}\rangle\tilde{c}_2$$

$$E_{corr}\cdot\tilde{c}_2 = K_{12} + \tilde{c}_1E_{SD} + \tilde{c}_2\underbrace{\langle 2\bar{2}|\mathcal{H}-E_0|2\bar{2}\rangle}_{=2\Delta}$$

$$* \ \langle{}^1\Psi_1^2|\mathcal{H}-E_0|\Phi_0\rangle = \underbrace{\langle{}^1\Psi_1^2|\mathcal{H}|\Phi_0\rangle}_{0} + \tilde{c}_1\underbrace{\langle{}^1\Psi_1^2|\mathcal{H}|^1\Psi_1^2\rangle} + \tilde{c}_2\langle{}^1\Psi_1^2|\mathcal{H}|2\bar{2}\rangle - \tilde{c}_1\underbrace{\langle{}^1\Psi_1^2|E_0|{}^1\Psi_1^2\rangle} \rightarrow = 2\Gamma$$

$$E_{corr}\,\tilde{c}_1 = \tilde{c}_1 2\Gamma + \tilde{c}_2 E_{SD}$$

NOTA

Se tienen tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$\tilde{c}_2 K_{12} = E_{corr} \qquad \tilde{c}_2 = \frac{E_c}{K_{12}}$$

$$\tilde{c}_1 2\Gamma + \tilde{c}_2 E_{SD} = E_{corr}.\tilde{c}_1 \qquad \tilde{c}_1 (E_c - 2\Gamma) = \frac{E_c}{K_{12}}.E_{SD}$$

$$K_{12} + \tilde{c}_1 E_{SD} + \tilde{c}_2 2\Delta = E_{corr}.\tilde{c}_2 \qquad \tilde{c}_1 = \frac{E_c \cdot E_{SD}}{K_{12}} \cdot \frac{1}{(E_c - 2\Gamma)}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & K_{12} \\ 0 & 2\Gamma & E_{SD} \\ K_{12} & E_{SD} & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \tilde{c}_1 \\ \tilde{c}_2 \end{pmatrix} = E_c \begin{pmatrix} 1 \\ \tilde{c}_1 \\ \tilde{c}_2 \end{pmatrix} \qquad \tilde{c}_1 = \left(\frac{E_c^2}{K_{12}} - \frac{E_c}{K_{12}} 2\Delta - K_{12}\right) \frac{1}{E_{SD}}$$

$$\frac{E_c . E_{SD}}{K_{12}(E_c - 2\Gamma)} = \frac{1}{E_{SD}} \cdot \left(\frac{E_c^2}{K_{12}} - \frac{2\Delta E_c}{K_{12}} - K_{12}\right)$$

$$E_c . E_{SD}^2 = (E_c - 2\Gamma)(E_c^2 - 2\Delta E_c - K_{12}^2)$$

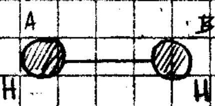
$$0 = E_c^3 - 2\Delta E_c^2 - E_c K_{12}^2 - 2\Gamma E_c^2 + 4\Gamma\Delta E_c + 2\Gamma K_{12}^2 - E_c E_{SD}^2$$

$$0 = E_c^3 + E_c^2(-2\Delta - 2\Gamma) + E_c(-K_{12}^2 - E_{SD}^2 + 4\Gamma\Delta) + 2\Gamma K_{12}^2$$

NOTA

**8.**

$\phi = \{ \phi_{1s}^{A}, \phi_{2s}^{A}, \phi_{1s}^{B}, \phi_{2s}^{B} \}$




$$\# det = \begin{pmatrix} 2K \\ N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 8 \\ 2 \end{pmatrix} = \frac{\cancel{8}^{4} \cdot 7 \cdot \cancel{6!}}{\cancel{2}! \, \cancel{6!}} = 28 \text{ determinantes}$$

El sistema tiene ahora 28 determinantes de Slater

$$\# 1\text{-exc} = \begin{pmatrix} N \\ 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 2k-N \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 6 \\ 1 \end{pmatrix} = 2 \cdot 6 = 12 \text{ 1-excitados}$$

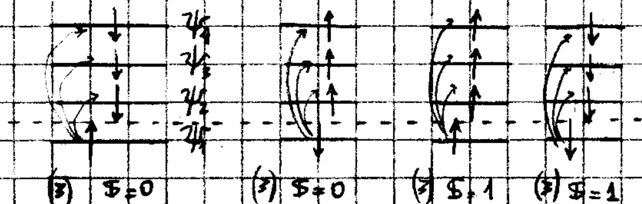
$$\# 2\text{-exc} = \frac{1 \cdot \cancel{6}^{3} \cdot 5 \cdot \cancel{4!}}{\cancel{2} \cdot \cancel{4!}} = 15 \text{ 2-excitados}$$

Aún es necesario spin-adoptar las configuraciones

$\psi_i$ CL de $\phi_{1s}^{A}, \phi_{1s}^{B}, \phi_{2s}^{A}, \phi_{2s}^{B}$ , con $i = 1,2,3,4$

Los 1-excitados serán:

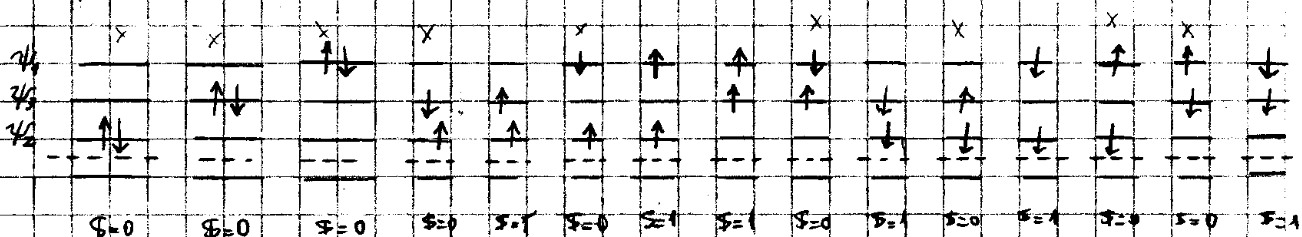
NOTACIÓN GRÁFICA COMPACTA: hay tres 1-excitados por columna




Necesitaré tomar el singlete correspondiente pues dado que tenemos 2 electrones existirán en $S = 0,1$ →

$|{}^1\Psi_1^2\rangle = 1/\sqrt{2} ( |1\bar{2}\rangle + |2\bar{1}\rangle )$ ; $|{}^1\Psi_1^3\rangle = 1/\sqrt{2} ( |1\bar{3}\rangle + |3\bar{1}\rangle )$ ; $|{}^1\Psi_1^4\rangle = 1/\sqrt{2} ( |1\bar{4}\rangle + |4\bar{1}\rangle )$

Los 2-excitados serán:




$|{}^1\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle = |2\bar{2}\rangle$ , $|3\bar{3}\rangle$ , $|4\bar{4}\rangle$

$|{}^1\Psi_{1\bar{1}}^{23}\rangle = 1/\sqrt{2} ( |\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{3}}\rangle + |\Psi_{1\bar{1}}^{\bar{2}3}\rangle ) = 1/\sqrt{2} ( |2\bar{3}\rangle + |3\bar{2}\rangle )$

$|{}^1\Psi_{1\bar{1}}^{34}\rangle = 1/\sqrt{2} ( |\Psi_{1\bar{1}}^{3\bar{4}}\rangle + |\Psi_{1\bar{1}}^{\bar{3}4}\rangle ) = 1/\sqrt{2} ( |3\bar{4}\rangle + |4\bar{3}\rangle )$

$|{}^1\Psi_{1\bar{1}}^{24}\rangle = 1/\sqrt{2} ( |\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{4}}\rangle + |\Psi_{1\bar{1}}^{\bar{2}4}\rangle ) = 1/\sqrt{2} ( |2\bar{4}\rangle + |4\bar{2}\rangle )$

En resumen, tenemos un fundamental, tres 1-excitados spin-adaptados y seis 2-excitados spin adaptados.
La matriz CI será de $10 \times 10$

NOTA

$$
\begin{array}{c|cccccccccc}
 & |1\bar{1}\rangle & |{}^1\Psi_1^2\rangle & |{}^1\Psi_1^3\rangle & |{}^1\Psi_1^4\rangle & |2\bar{2}\rangle & |3\bar{3}\rangle & |4\bar{4}\rangle & |{}^1\Psi_{11}^{23}\rangle & |{}^1\Psi_{11}^{34}\rangle & |{}^1\Psi_{11}^{42}\rangle \\
\hline
\langle 1\bar{1}| & 2h_{11}+J_{11} & 0 & 0 & 0 & K_{12} & K_{13} & K_{14} & & & \\
\langle {}^1\Psi_1^2| & 0 & \begin{array}{c}h_{11}+h_{22}+\\ J_{12}+K_{12}\end{array} & & & & & & & & \\
\langle {}^1\Psi_1^3| & 0 & & \begin{array}{c}h_{11}+h_{33}\\ +J_{13}+K_{13}\end{array} & & & & & & & \\
\langle {}^1\Psi_1^4| & 0 & & & \begin{array}{c}h_{11}+h_{44}\\ +J_{14}+K_{14}\end{array} & & & & & & \\
\langle 2\bar{2}| & K_{12} & & & & 2h_{22}+J_{22} & K_{23} & K_{24} & & & \\
\langle 3\bar{3}| & K_{13} & & & & K_{23} & 2h_{33}+J_{33} & K_{34} & & & \\
\langle 4\bar{4}| & K_{14} & & & & K_{24} & K_{34} & 2h_{44}+J_{44} & & & \\
\langle {}^1\Psi_{11}^{23}| & & & & & & & & & & \\
\langle {}^1\Psi_{11}^{34}| & & & & & & & & & & \\
\langle {}^1\Psi_{11}^{42}| & & & & & & & & & &
\end{array}
$$

* Detalle de Cuentas:

| | | |
|---|---|---|
| $\Psi_1$ | ↑↓ | $2h_{11}+J_{11}$ |
| $\Psi_2$ | ↑↓ | $2h_{22}+J_{22}$ |
| $\Psi_3$ | ↑↓ | $2h_{33}+J_{33}$ |
| $\Psi_4$ | ↑↓ | $2h_{44}+J_{44}$ |

- $\langle 2\bar{2}|\mathcal{H}|1\bar{1}\rangle = \langle 2\bar{2}||1\bar{1}\rangle$ difieren en 2 $\chi$

$$\langle 2\bar{2}|1\bar{1}\rangle = \int d1d2\, \Psi_2^*\alpha^*\Psi_2^*\beta^*\, r_{12}^{-1}\, \Psi_1\alpha\, \Psi_1\beta$$
(1) (2) (1) (2)

$$= \int d1d2\, \Psi_2^*\Psi_1\, r_{12}^{-1}\, \Psi_2^*\Psi_1$$
(1) (2)

$$= (21|21) = (21|12) = K_{12}$$
pues $\Psi \in \mathbb{R}$

- En modo idem tenemos $\langle 3\bar{3}|\mathcal{H}|1\bar{1}\rangle$, $\langle 4\bar{4}|\mathcal{H}|1\bar{1}\rangle$, $\langle 2\bar{2}|\mathcal{H}|1\bar{1}\rangle$
- Así también $\langle 3\bar{3}|\mathcal{H}|2\bar{2}\rangle$, $\langle 4\bar{4}|\mathcal{H}|2\bar{2}\rangle$, $\langle 3\bar{3}|\mathcal{H}|4\bar{4}\rangle$

- $\langle {}^1\Psi_1^2|\mathcal{H}|{}^1\Psi_1^2\rangle = 1/2\,(\langle 1\bar{2}|+\langle 2\bar{1}|)\mathcal{H}(|1\bar{2}\rangle+|2\bar{1}\rangle)$

$$= 1/2\left[\langle 1\bar{2}|\mathcal{H}|1\bar{2}\rangle + \langle 2\bar{1}|\mathcal{H}|2\bar{1}\rangle + \langle 1\bar{2}|\mathcal{H}|2\bar{1}\rangle + \langle 2\bar{1}|\mathcal{H}|1\bar{2}\rangle\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left[2(h_{11}+h_{22}+J_{12}) + \langle 1\bar{2}||2\bar{1}\rangle + \langle 2\bar{1}||1\bar{2}\rangle\right.$$

$$\langle 1\bar{2}|2\bar{1}\rangle + \langle 2\bar{1}|1\bar{2}\rangle$$

$$\iint d1d2\, \Psi_1\alpha\, \Psi_2\beta\, r_{12}^{-1}\, \Psi_2\alpha\, \Psi_1\beta$$
(1) (2) (1) (2)

$$\iint d1d2\, \Psi_1\Psi_2\, r_{12}^{-1}\, \Psi_2\Psi_1 = (12|21) = K_{12}$$
el otro es idem

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

NOTA