Elementos de matriz $\langle DS_1|\hat{O}_1|DS_2\rangle$

$|DS\rangle = \hat{A}|HP\rangle$, además $\hat{A}^+\hat{A} = \hat{A}^2 = \hat{A}$, $\hat{A}=\hat{A}^+$

$$[\hat{O}_1, \hat{A}] = 0$$

$$\langle DS_1|\hat{O}_1|DS_2\rangle = \langle HP_1|\hat{A}^+\hat{O}_1\hat{A}|HP_2\rangle$$

$$\hat{A}^+\hat{O}_1\hat{A} = \hat{A}^+\hat{A}\hat{O}_1 = \hat{A}^+\hat{O}_1$$

- $\langle DS_1|\hat{O}|HP_2\rangle$ sea $|HP_2\rangle = |x_a \ldots x_k \ldots x_m\rangle$

$$\langle HP_2|\hat{A}\left(|\hat{O}_1 x_a \ldots x_m\rangle + \ldots + |x_a \ldots \hat{O}_1 x_k \ldots x_m\rangle + \ldots |x_a \ldots \hat{O}_1 x_m\rangle\right)$$

Para simplificar, por ahora miremos $\langle HP_1|$ en lugar de $\langle DS_1|$

- Hay 3 casos posibles
  - (1) $|HP_1\rangle = |HP_2\rangle$
  - (2) $|HP_1\rangle, |HP_2\rangle$ diff en 1 orbital
  - (3) $|HP_1\rangle, |HP_2\rangle$ diff en 2 orbitales

<u>nota</u> para ver $\langle HP_1|\hat{A}$ no es tanto mas, solo un par de consideraciones. <u>Pero</u> si es importante con $\hat{O}_2$.

CASO I — El mismo ...

$$\langle HP_1 | \left(|\hat{\theta}_1 x_a \cdots x_k \cdots x_n\rangle + \cdots + |x_a \cdots \hat{\theta}_1 x_k \cdots x_n\rangle + \cdots \right) \;=$$

$$\uparrow$$

$$\langle x_a \cdots x_n |$$

$$= \langle x_a \cdots x_n | \hat{\theta}_1 x_a \cdots x_n\rangle + \langle x_a \cdots x_k \cdots x_n | x_a \cdots \theta_1 x_k \cdots x_n\rangle + \cdots$$

todos los términos son del mismo "tipo".

$$\langle x_a \cdots x_n | \hat{\theta}_1 x_a \cdots x_n\rangle \equiv \underbrace{\int d_1\, x_a^* \hat{\theta}_1 x_a}_{h_{aa} \,\equiv\, \langle a|\theta_1|a\rangle} \cdot \underbrace{1 \cdot 1 \cdots}_{n-1 \text{ veces}}$$

En general

$$= \left[\sum_i^n \int d_i\, x_i^* \theta_1 x_i \cdot \underbrace{\prod_{j\neq i} \int d_j\, x_j^* x_j}_{} \equiv \sum_{i=1}^N h_{ii} \right] \quad (1)$$

Ejemplo

$$|DS\rangle = \hat{A}\, |x_a x_k x_d\rangle \equiv |akd\rangle$$

$$\langle \theta_1 \rangle = h_{aa} + h_{kk} + h_{dd}$$

caso 2 (difieren en 1 spin orbital)

$$|HP^1\rangle = |\chi_a \cdots \boxed{\chi_b} \chi_c \cdots \chi_m\rangle$$

(máxima coincidencia en Dets.)

$$|HP_2\rangle = |\chi_a \cdots \boxed{\chi_\beta} \chi_c \cdots \chi_m\rangle$$

$$\langle \chi_a \cdots \boxed{\chi_b} \cdots \chi_m| \left(|\boxed{\hat{\theta}\chi_a} \cdots \chi_\beta \cdots \chi_m\rangle + \cdots + |\chi_a \cdots \boxed{\hat{\theta}\chi_\beta} \cdots \chi_m\rangle + \cdots \right)$$

$$= \int de_1\, \chi_a^* \hat{\theta}_1 \chi_a \cdot \prod_{j=2}^{m} \int de_j\, \chi^*(e_j)\chi(e_j) + \cdots$$

$$\underset{1}{\langle\cdot|\cdot\rangle} \underset{1}{\langle x|x\rangle} \cdots \underset{0}{\underline{\langle \chi_b|\chi_\beta\rangle}}$$

$$+ \int de_{\text{"b"}}\, \chi_b^* \hat{\theta}_1 \chi_\beta \cdot \underbrace{\prod_{j\neq\beta}^{m} \langle \chi_j|\chi_j\rangle}_{1} + \cdots$$

$$\Rightarrow \langle HP_1|\hat{\theta}_1|HP_2\rangle = \int de_{\text{"b"}}\, \chi_b^*(e_{\text{"b"}})\, \hat{\theta}_1^{(e_b)} \chi_\beta(e_{\text{"\beta"}})$$

$$= h_{b\beta}$$

Scanned with CamScanner

caso 3 (difieren en 2 o más orbitales)

$|HP_1\rangle = |\chi_a \cdots \chi_b \chi_c \cdots \chi_m\rangle$

$|HP_2\rangle = |\chi_a \cdots \chi_\beta \chi_\gamma \cdots \chi_m\rangle$

$$\langle HP_1|\hat{O}_1|HP_2\rangle = \langle \chi_a \cdots \chi_b \chi_c \cdots \chi_m| \Big(|O\chi_a \cdots \chi_\beta \chi_\gamma \cdots \chi_m\rangle + |\chi_a \cdots O\chi_\beta \chi_\gamma \cdots \chi_m\rangle + |\chi_a \cdots \chi_\beta O\chi_\gamma \cdots \chi_m\rangle \Big)$$

$$\overbrace{\langle \chi_a}^{h_{aa}} \cdots \underbrace{\chi_b \chi_c \cdots \chi_m| O\chi_a \cdots \chi_\beta}_{0} \chi_\gamma \cdots \chi_m\rangle +$$

$$\langle \chi_a \cdots \overbrace{\chi_b \chi_c \cdots \chi_m| \chi_a \cdots O\chi_\beta}^{h_{b\beta}} \chi_\gamma \cdots \chi_m\rangle + \cdots$$

(with $\underbrace{\chi_c \cdots \chi_\gamma}_{0}$ in the second term)

$\Rightarrow \langle HP_1|\hat{O}_1|HP_2\rangle = 0$

En este caso es más fácil ver que da lo mismo con $|DS\rangle$.

notas sobre determinantes Apendice

caso 1

$$\langle DS_1 | \left(|\hat{\theta}_1 x_2 \cdots x_m\rangle + \cdots |x_2 \,\hat{\theta}\, x_k \cdots x_m\rangle + \cdots \right) =$$

tiene el mismo conjunto $\{x_2 \cdots x_m\}$ ⇒ en $|DS_1\rangle$ tendremos cosas del mismo tipo (orden) que $|HP_2\rangle$ y cosas que no Terminos.

$$\langle DS_1| = \langle x_2 \cdots x_m| + c.l \begin{pmatrix} \text{combinaciones} \\ \text{posibles} \end{pmatrix}$$

ya lo hicimos!

$$= \langle x_k \cdots x_2 \cdots x_m| \left(|\hat{\theta}_1 x_2 \cdots x_k \cdots\rangle + |x_2 \cdots \theta\, x_k \cdots x_m\rangle + \cdots \right)$$

$$= h_{k2} \cdot \underbrace{\langle x_2 | x_k\rangle}_{0!} \equiv 0$$

conclusion: $\langle DS_1 | \hat{\theta}_1 | DS_1\rangle \to \langle HP_1 | \hat{\theta}_1 | HP_1\rangle$

Scanned with CamScanner