Problema 2

Queremos verificar si los estados $|1\rangle$ y $|2\rangle$ que forman una base O.N son aut del op. de Fock

$\{|1\rangle, |2\rangle\} \longleftrightarrow \{\phi_{1s}^{A}, \phi_{1s}^{B}\}$ O.N

$$|1\rangle = \frac{a+b}{(\quad)} \quad ; \quad |2\rangle = \frac{a-b}{(\quad)}$$

Hay que escribir los elementos de matriz de $\hat{F}$ en la base $|1\rangle, |2\rangle$

$$\langle 1|f|1\rangle, \quad \langle 1|f|2\rangle = \langle 2|f|1\rangle = 0$$

$$\langle 2|f|2\rangle$$

$\varepsilon_1 \equiv f_{11}$ y $\varepsilon_2 \equiv f_{22}$ o sea $\hat{f}$ diagonal en esta base.

$$\langle 2|\hat{f}|1\rangle = \langle 2|\hat{h}|1\rangle + \langle 2|J_1|1\rangle - \langle 2|K_1|1\rangle + \langle 2|J_{\bar{1}}|1\rangle - \langle 2|K_{\bar{1}}|1\rangle$$

$$= h_{12} + \cancel{\langle 21|11\rangle} - \cancel{\langle 21|11\rangle} + \langle 2\bar{1}|1\bar{1}\rangle - \cancel{\langle 2\bar{1}|\bar{1}1\rangle}$$

$|1\rangle = p$
$|2\rangle = i$

$$= h_{12} + \langle 21|11\rangle$$ ← se anulan c/u x sep segun paridad de $\frac{1}{r_{12}}$ y ∇^2

$$\langle 1|\hat{f}|1\rangle = \varepsilon_1 = h_{11} + \langle 11|11\rangle$$

$$\langle 2|\hat{f}|2\rangle = \varepsilon_2 = h_{22} + 2\langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle$$

↓

$$\langle 2|\hat{f}|2\rangle = h_{22} + \langle 2|J_1|2\rangle - \langle 2|K_1|2\rangle + \langle 2|J_{\bar{1}}|2\rangle - \langle 2|K_{\bar{1}}|2\rangle$$

$$= h_{22} + \underset{\parallel}{\langle 21|21\rangle} - \langle 21|12\rangle + \langle 2\bar{1}|2\bar{1}\rangle - \cancel{\langle 2\bar{1}|\bar{1}2\rangle}$$

$$= h_{22} + 2\underset{\langle 12|12\rangle}{\underset{\parallel}{\langle 21|21\rangle}} - \underset{\langle 12|21\rangle}{\underset{\parallel}{\langle 21|12\rangle}} \quad \checkmark$$

Quiero ver que el estado de HF p/ el H_2 en base mínima es el det $|1\bar{1}\rangle$.

$$|\phi_1\rangle = \frac{\phi_{1s}^A + \phi_{1s}^B}{[2(1+S)]^{1/2}} \;;\; |\phi_2\rangle = \frac{\phi_{1s}^A - \phi_{1s}^B}{[2(1-S)]^{1/2}}$$

Estos estados, conocemos que son "ligante" y "antiligante". Tengo que verificar que si propongo esta solución efectivamente se cumple la ec. de HF.

$$\Rightarrow \hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \sum_b^{occ} \left[J_b(i) - K_b(i) \right]$$

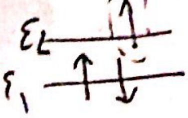
$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_b^{\{1,\bar{1}\}} \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)$$

Debo verificar que este op. $\hat{f}$ así construido, cumple:

$$\hat{f}|\phi_1\rangle = \varepsilon_1 |\phi_1\rangle \;;\; \hat{f}|\phi_2\rangle = \varepsilon_2 |\phi_2\rangle$$

y que $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$

donde $\varepsilon_1 = \langle 1|\hat{f}|1\rangle = h_{11} + \langle 11|11\rangle$



$$\varepsilon_2 = \langle 2|\hat{f}|2\rangle = h_{22} + 2J_{12} - K_{12}$$

$$= h_{22} + \cancel{2}\langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle$$

o sea $\hat{f}$ diagonal en la base $\{1,2\}$

$$\langle 1|f|2\rangle \overset{?}{=} 0$$

$$\langle 1|f|2\rangle = \langle 1|h|2\rangle + \langle 1|\hat{J}_1|2\rangle - \langle 1|\hat{K}_1|2\rangle + \langle 1|\hat{J}_{\bar{1}}|2\rangle - \langle 1|\hat{K}_{\bar{1}}|2\rangle$$

$$= \langle 1|h|2\rangle + \underbrace{\cancel{\langle 11|21\rangle} - \cancel{\langle 11|12\rangle}}_{=} + \langle 1\bar{1}|2\bar{1}\rangle - \cancel{\langle 1\bar{1}|\bar{1}2\rangle}$$

$$= \langle 1|h|2\rangle - \langle 1\bar{1}|2\bar{1}\rangle = \underbrace{h_{12} + \langle 11|21\rangle}_{=0.}$$