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

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

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

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

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

$\langle DS_1 | \hat{O} | HP_2 \rangle$ sea $|HP_2\rangle = |x_1 \ldots x_k \ldots x_m\rangle$

$\langle HP_1 | \hat{A} \Big(|\hat{O}_1 x_1 \ldots x_m\rangle + \ldots + |x_1 \ldots \hat{O}_1 x_k \ldots x_m\rangle + \ldots |x_1 \ldots \hat{O}_1 x_m\rangle \Big)$

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

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

$\boxed{\text{Caso 1}}$ El mismo tip de ambos lados.

$$\langle HP_1| \left(|\hat{\theta}_1 x_2 \ldots x_k \ldots x_m\rangle + \ldots + |x_2 \ldots \hat{\theta}_1 x_k \ldots x_m\rangle + \ldots \right) \textcircled{=}$$

$\langle x_2 \ldots x_m|$

$$= \langle x_2 \ldots x_m | \hat{\theta}_1 x_2 \ldots x_m\rangle + \langle x_2 \ldots x_k \ldots x_m | x_2 \ldots \theta_1 x_k \ldots x_m\rangle + \ldots$$

todos los términos son del mismo "tipo".

$$\langle x_2 \ldots x_m | \hat{\theta}_1 x_2 \ldots x_m\rangle \equiv \underbrace{\int d_1\, x_2^* \hat{\theta}_1 x_2}_{h_{22} \equiv \langle 2|\theta_1|2\rangle} \cdot \underbrace{1 \cdot 1 \ldots}_{m-1 \text{ veces}}$$

En general

$$\textcircled{=} \sum_i^m \int d_i\, x_i^* \theta_1 x_i \cdot \prod_{j \neq i} \underline{\int d_j\, x_j^* x_j} \equiv \sum_{i=1}^N h_{ii} \quad \textcircled{1}$$

Ejemplo

$$|DS\rangle = \hat{A} |x_2 x_k x_d\rangle \equiv |2kd\rangle$$

$$\langle \theta_1 \rangle = h_{22} + h_{kk} + h_{dd}$$

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.)

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

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

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

$$\underbrace{\langle\cdot|\cdot\rangle}_{1}\underbrace{\langle\chi|\chi\rangle}_{1} \cdots \underbrace{\langle\chi_b|\chi_\beta\rangle}_{0}$$

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

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

$$\equiv h_{b\beta}$$

caso 3 (difieren en 2 o más orbitales)

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

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

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

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

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

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

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

notas sobre determinantes — Apendice

caso 1

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

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 fuera términos.

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

ya lo hicimos!

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

$$= h_{k2} \cdot \underline{\langle x_2 | x_k\rangle} \equiv 0$$

0!

conclusión: $\langle DS_1|\hat{\theta}_1|DS_1\rangle \longrightarrow \langle HP_1|\hat{\theta}_1|HP_1\rangle$

caso 2 (Apendice)

$$\langle DS_d | \left(|\hat{\theta}, x_2 .. x_\beta .. x_m\rangle + .. + |x_2 .. \hat{\theta}, x_\beta .. x_m\rangle + .. \right)$$

de nuevo acá tengo términos con mezclas del grupo $\{x_i\}$

El caso de máxima proyección lo vimos recién.

Agarro otro caso.

$$\langle x_b ... x_2 .. x_m | \left(|\theta, x_2 .. x_\beta . x_m\rangle + |x_2 .. \hat{\theta}\, x_\beta .. x_m\rangle + .. \right)$$

$$\langle \underbrace{x_b .. x_2 .. x_m | \theta}_{h_{b2}}, x_2 .. x_\beta\, x_m\rangle + .. \quad 0!$$

$$.. \langle x_b .. x_2 .. x_m | x_2 .. \hat{\theta}\, x_\beta .. x_m\rangle + ... \quad h_{2\beta} \quad 0!$$

$\Rightarrow$ todos los otros términos del DS dan 0!