Valor medio entre DS

sea un DS (formado por espín-orbitales ortogonales):

$$|\Psi\rangle = |\chi_a, \chi_b, ..., \chi_f\rangle = |a, b, c, ..., f\rangle \tag{1}$$

se tiene :

$$\langle\Psi|\widehat{O}_1|\Psi\rangle = \sum_{m\in\Psi} \langle m|\widehat{h}|m\rangle = \sum_{m\in\Psi} h_{mm} \tag{2}$$

$$\langle\Psi|\widehat{O}_2|\Psi\rangle = \sum \sum_{(m<n)\in\Psi} \langle m, n||m, n\rangle \tag{3}$$

donde se define:

$\langle a, b|c, d\rangle = \langle\chi_a, \chi_b|_{ph} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\chi_c, \chi_d\rangle_{ph}$ y $\langle a, b||c, d\rangle \equiv \langle a, b|c, d\rangle - \langle a, b|d, c\rangle$ (4)

DS que difieren en un espín-orbital

$$|\Psi\rangle = |a, b, c, ..., f\rangle$$

$$|\Psi'\rangle = |a', b, c, ..., f\rangle \equiv |\Psi_a^{a'}\rangle \tag{4}$$

entonces:

$$\langle\Psi'|\widehat{O}_1|\Psi\rangle = \langle a'|\widehat{h}|a\rangle = h_{a'a} \tag{5}$$

$$\langle\Psi'|\widehat{O}_2|\Psi\rangle = \sum_{m\in(\Psi\ y\Psi')} \langle a', m||a, m\rangle \tag{6}$$

DS que difieren en dos espín-orbitales

$$|\Psi\rangle = |a, b, c, ..., f\rangle$$

$$|\Psi''\rangle = |a', b', c, ..., f\rangle \equiv |\Psi_{ab}^{a'b'}\rangle \tag{7}$$

entonces:

$$\langle\Psi''|\widehat{O}_1|\Psi\rangle = 0 \tag{8}$$

$$\langle\Psi''|\widehat{O}_2|\Psi\rangle = \langle a', b'||a, b\rangle \tag{9}$$

DS que difieren en más de dos espín-orbitales

$\langle\Psi'''|\widehat{O}_1|\Psi\rangle = 0$ (5')

$\langle\Psi'''|\widehat{O}_2|\Psi\rangle = 0$ (6')

Otras expresiones: Para cualquier momento angular se cumple:

- $\hat{J}_\pm|j,m\rangle = \sqrt{j(j+1) \mp m - m^2}|j, m \pm 1\rangle$
- $\hat{J}^2 = \hat{J}_-\hat{J}_+ + \hat{J}_Z + \hat{J}_Z^2 = \hat{J}_+\hat{J}_- - \hat{J}_Z + \hat{J}_Z^2$

Más expresiones:

$J_{ij} = \langle ij|ij\rangle = \int\int d^3\mathbf{x}\, d^3\mathbf{x}'\phi_i^*(\mathbf{x})\phi_j^*(\mathbf{x}')\frac{1}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}\phi_i\ (\mathbf{x})\phi_j\ (\mathbf{x}')$

$K_{ij} = \langle ij|ji\rangle = \int\int d^3\mathbf{x}\, d^3\mathbf{x}'\phi_i^*(\mathbf{x})\phi_j^*(\mathbf{x}')\frac{1}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}\phi_j\ (\mathbf{x})\phi_i\ (\mathbf{x}')$

Ecuación de Hartree-Fock: $\hat{f}|m\rangle = \varepsilon_m|m\rangle$

donde $\hat{f} = \hat{h}(\mathrm{r}) + \sum_{b(ocup.)}\left(\hat{J}_b - \hat{K}_b\right)$

$\left\langle c\middle|\hat{J}_m\middle|d\right\rangle = \langle cm|dm\rangle$; $\left\langle c\middle|\hat{K}_m\middle|d\right\rangle = \langle cm|md\rangle$