

11.8 LAS REGLAS DE CONDON-SLATER

① Determinante de Slater

② Combinación de dets. de Slater

↓

E_{H}^{M} para el He:

una de las funciones de onda de orden cero (90.44)

Aprox. de Hartree-Fock para atomo o molécula

$$z^{-1/2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right)$$

$= z^{-1/2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} |1s\bar{2}s| + \frac{1}{\sqrt{2}} |\bar{s}2s| \right)$

$= z^{-1/2} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] z^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$

③ Función de onda de interacción de configuraciones (C.F.) (11.17): $\psi = \sum C_i \Psi_i$ c/u es un D. Slater

* Usando ①, ② o ③

↓

Integrals de la forma:

$\langle D' | B | D \rangle$ → Bnega y otros propiedades de atomas y molécs.

Dets. Slater.
(espín-orbitales ortogonales)

Operador.

Espín orbital:

$U_i = \theta_i \sigma_i$

↑ ↗ Función de spin

orbital espacial

$\sigma_i = \alpha \parallel \beta$

Como U_i son orto-normales:

$\langle U_i(1) | U_j(1) \rangle = \delta_{ij}$

del clectrón 1

$$\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle = \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_i^*(1) u_j(1) dx dy dz$$

↑
suma sobre las coordenadas de spin del electron 1

Integración sobre las coordenadas espaciales del electron 1

Si $u_i(1)$ y $u_j(1)$ tienen diferentes funciones de spin:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \alpha_i^*(m_s) \beta_j(m_s) = 0 \\ \text{o} \\ \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \alpha_j^*(m_s) \beta_i(m_s) = 0 \end{array} \right.$$

Asegura la ortogonalidad de u_i y u_j

$$\alpha(m_s) = \delta_{m_s, 1/2}$$

$$\beta(m_s) = \delta_{m_s, -1/2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha \\ \hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta \end{array} \right.$$

→ Con α y β tienen valores propios distintos al operador \hat{S}_z

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \alpha^*(m_s) \beta(m_s) = 0$$

Si $u_i(1)$ y $u_j(1)$ tienen la misma función de spin:

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \alpha_i^*(m_s) \alpha_j(m_s) = 1$$

o

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \beta_i^*(m_s) \beta_j(m_s) = 1$$

Entonces para que:

$$\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle = 0$$

→

$$\int \theta_i^* \theta_j d\tau = 0$$

→

$$\langle \theta_i(1) | \theta_j(1) \rangle = 0$$

ortogonalidad de los orbitales espaciales

Para un sistema de n electrones:

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \cdots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \cdots & u_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \cdots & u_n(n) \end{vmatrix} = |u_1 u_2 \dots u_n|$$

D y D' se intentan ordenar para que la tng. el mayor
EjM: $\Delta_{3P_0} = 3P_z$ F.G.13

$$D = |1s \bar{1s} 2s 3P_0| \quad \text{y} \quad D' = |1s \bar{1s} 3P_0 4s|$$



$$(-) D = |1s \bar{1s} 3P_0 2s| \quad \text{y} \quad D' = |1s \bar{1s} 3P_0 4s|$$

El operador \hat{B} tiene típicamente la forma:

$$\hat{B} = \sum_{i=1}^n \hat{F}_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij}$$

Operador bi-electrónico

Operador monoelectrónico

E_jm : si $\hat{B} = \hat{H}$ = Hamiltoniano atómico:

$$\hat{F}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - Z \frac{e^{i2}}{r_i} \quad \hat{g}_{ij} = \frac{e^{i2}}{r_{ij}}$$

$$\text{static Coulomb:} \\ e^i = \frac{e}{(4\pi\epsilon)^{1/2}}$$

Condensación: Para determinantes D y D' de n electrones \rightarrow las integrales $\langle D' | \hat{B} | D \rangle$

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \cdots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \cdots & u_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \cdots & u_n(n) \end{vmatrix}$$

Si simplifico a
sumas de integrales monoelectrónicas
de n electrones

$D = \frac{1}{\sqrt{n!}}$ $\begin{pmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \cdots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \cdots & u_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \cdots & u_n(n) \end{pmatrix}$	<p>Reglas de Condón-Slater:</p> <p>D y D' difieren en:</p> $\langle D \sum_{i=1}^n F_i D' \rangle$ $\langle D' \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} g_{ij} D \rangle$ <p>Operador mono y doble</p> <p>Op. bitón</p>
<p>① ningún espín-orbital:</p> $U_1^* = U_1$ $U_2^* = U_2$ \vdots $U_n^* = U_n$	$\sum_{i=1}^n \langle U_i(1) \hat{F}_i U_i(1) \rangle$ <p>un solo electron</p>
<p>donde todos:</p> <ul style="list-style-type: none"> U son ortonormales entre si. U' son ortonormales entre si. 	$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} [\langle U_i(1) U_j(2) \hat{g}_{12} U_i(1) U_j(2) \rangle - \langle U_i(1) U_j(2) \hat{g}_{12} U_j(1) U_i(2) \rangle]$ <p>solo dos electrones</p>
<p>② un espín-orbital:</p> $U_1^* = U_1$ $U_2^* = U_2$ \vdots $U_n^* \neq U_n$	$\langle U_n^*(1) \hat{F}_1 U_n(1) \rangle$ $\sum_{j=1}^{n-1} [\langle U_n^*(1) U_j(2) \hat{g}_{12} U_n(1) U_j(2) \rangle - \langle U_n^*(1) U_j(2) \hat{g}_{12} U_j(1) U_n(2) \rangle]$
<p>③ dos espín-orbitales</p> $U_1^* = U_1$ $U_2^* = U_2$ \vdots $U_{n-1}^* \neq U_{n-1}$ $U_n^* \neq U_n$	\emptyset $\langle U_n^*(1) U_{n-1}^*(2) \hat{g}_{12} U_n(1) U_{n-1}(2) \rangle - \langle U_n^*(1) U_{n-1}^*(2) \hat{g}_{12} U_{n-1}(1) U_n(2) \rangle$
<p>④ 3 o más espín orbitales</p> $U_{n-2}^* \neq U_{n-2}$ $U_{n-1}^* \neq U_{n-1}$ $U_n^* \neq U_n$	\emptyset

* Todas las integrals:
 $\langle \dots | F_1 | \dots \rangle$

↓
Suma de las
coordenadas de
spín m_s ,
 $\sum_{m_s=-1/2}^{1/2}$
integación
sobre las
coordenadas
espaciales
electrón $q:$
 $\int \dots d\tau_1 d\tau_2$
 $= \int \dots d\tau$

* Todas las integrals:
 $\langle \dots | \hat{F}_1 | \dots \rangle$

↓
Suma de las
coordenadas de
spín de m_s , y
 m_{s_2} :
 $\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \sum_{m_{s_2}=-1/2}^{1/2}$
Integración
sobre las
coordenadas
espaciales del
electrón q y z :
 $\int \int \dots d\tau_1 d\tau_2$

* problema 8.13

↓
Punto aclarador
para e impares
al momento de
calcular los
determinantes

+ Ortogonalidad de
los espines-orbitas
 U_i

↓
De muestra
de reglas de
Condor-Slater

Demos fracción de
Condor-Slater

* Si: el operador \hat{F}_i , no incluye el spin:

$$\begin{aligned}\langle \psi_i(1) | \hat{F}_i | \psi_i(1) \rangle &= \sum_{m_s} \int \theta_i^*(1) \sigma_i^*(1) \hat{F}_i \theta_i(1) \sigma_i(1) d\tau, \\ &= \int \theta_i^*(1) \hat{F}_i \theta_i(1) d\tau, \sum_{m_s} \sigma_i^*(1) \sigma_i(1)\end{aligned}$$

Como $\sigma_i^*(1) = \sigma_i(1)$ por venir del mismo spin-orbital

$$\text{Si: } \sigma_i^*(1) = \sigma_i(1) = \alpha = \delta_{m_s, -1/2} = \sum_{m_{s_1}=-1/2}^{1/2} \sigma_i^*(1) \sigma_i(1) =$$

$$\alpha + 1 = 1$$

$$\text{Si: } \sigma_i^*(1) = \sigma_i(1) = \beta = \delta_{m_s, 1/2} = \sum_{m_{s_1}=1/2}^{1/2} \sigma_i^*(1) \sigma_i(1) = 1 + 0 = 1$$

Ortogonalidad de
 $\sigma_i(1)$

$$\text{Entonces: } \langle \psi_i(1) | \hat{F}_i | \psi_i(1) \rangle = \langle \theta_i(1) | \hat{F}_i | \theta_i(1) \rangle$$

* De igual manera para el operador $\hat{g}_{1,2}$, Si: no incluye el spin:

$$\rightarrow \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \hat{g}_{1,2} | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle$$

$$\begin{aligned}&= \sum_{m_s} \sum_{m_{s_2}} \int \theta_i^*(1) \sigma_i^*(1) \theta_j^*(2) \sigma_j^*(2) \hat{g}_{1,2} \theta_i(1) \sigma_i(1) \theta_j(2) \sigma_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \theta_i^*(1) \theta_j^*(2) \hat{g}_{1,2} \theta_i(1) \theta_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \underbrace{\sum_{m_{s_1}} \sigma_i^*(1) \sigma_i(1)}_1 \underbrace{\sum_{m_{s_2}} \sigma_j^*(2) \sigma_j(2)}_1\end{aligned}$$

Ortogonalidad de
 $\sigma_i(1)$ y $\sigma_j(2)$

$$= \langle \theta_i(1) \theta_j(2) | \hat{g}_{1,2} | \theta_i(1) \theta_j(2) \rangle$$

$$\rightarrow \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \hat{g}_{1,2} | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle$$

$$= \sum_{m_s} \sum_{m_{s_2}} \int \theta_i^*(1) \sigma_i^*(1) \theta_j^*(2) \sigma_j^*(2) \hat{g}_{1,2} \theta_i(1) \sigma_i(1) \theta_j(2) \sigma_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \int \theta_i^*(1) \theta_j^*(2) \hat{g}_{12} \theta_i(1) \theta_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \sum_{m_s} \underbrace{\sigma_i^*(1)}_{\delta_{m_s i, m_s j}} \sigma_j(1) \sum_{m_s} \underbrace{\sigma_j^*(2)}_{\delta_{m_s j, m_s i}} \sigma_i(2)$$

$\delta_{m_s i, m_s j}$ $\delta_{m_s j, m_s i}$

↓

Independiente de
si se trata de
electrón o de
lugar

$$\langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \hat{g}_{12} | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle$$

$$= \delta_{m_s i, m_s j} \langle \theta_i(1) \theta_j(2) | \hat{g}_{12} | \theta_j(1) \theta_i(2) \rangle$$

Así se pueden reescribir las reglas de Comisión-Slater cuando los operadores monoelectrónicos y bielectrónicos no queden el spin:

Siguiente página:

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}}$$

$$\begin{pmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \dots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \dots & u_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \dots & u_n(n) \end{pmatrix}$$

$$D' = \frac{1}{\sqrt{n!}}$$

$$\begin{pmatrix} u'_1(1) & u'_2(1) & \dots & u'_n(1) \\ u'_1(2) & u'_2(2) & \dots & u'_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u'_1(n) & u'_2(n) & \dots & u'_n(n) \end{pmatrix}$$

donde todos:
 → U' s̄on orthonormales entre si.
 → U' s̄on orthonormales entre si.

$$\begin{array}{ll} \textcircled{1} \text{ ningún espín-orbital:} & U'_1 = U_1 \\ & U'_2 = U_2 \\ & \vdots \\ & U'_n = U_n \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \textcircled{2} \text{ un espín-orbital:} & U'_1 = U_1 \\ & U'_2 \neq U_2 \\ & \vdots \\ & U'_n \neq U_n \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \textcircled{3} \text{ dos espín-orbitales:} & U'_1 = U'_1 \\ & U'_2 = U'_2 \\ & \vdots \\ & U'_n \neq U_n \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \textcircled{4} \text{ 3 o más espín orbitales:} & U'_1 \neq U'_2, \dots, U'_1 \neq U'_n, U'_2 \neq U'_n \end{array}$$

Reglas de Condón-Slater: *Cuando \hat{F}_i y \hat{g}_{ij} no afectan el spin*

D y D' difieren en:

$\langle D' | \sum_{i=1}^n \hat{F}_i | D' \rangle$ $\langle D' | \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij} | D' \rangle$

→ Operador mono-espínico → Op. trino → Op. bitrino

$$U_i = \theta_i \hat{O}_i \otimes \text{func. spin}$$

↑ Func. espacial M θ_i y Coordenadas de spin

* Para un átomo con n electrones despreciando la interacción spin-orbita con $D=0$:

$$\rightarrow \hat{F}_i = -\frac{\hbar^2}{2mc} \nabla_i^2 - \frac{ze^2}{r_i} \rightarrow \hat{g}_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\rightarrow \langle D | \hat{A} | D \rangle = \langle D | \sum_{i=1}^n \hat{F}_i | D \rangle + \langle D | \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \hat{g}_{ij} | D \rangle$$

Det. de Slater
de n espin-orbitas

usando la regla de condensación para $D=0$, caso ①,
despreciando la interacción spin-orbita:

$$\begin{aligned} \langle D | \hat{A} | D \rangle &= \sum_{i=1}^n \langle \theta_i(1) | \hat{f}_1 | \theta_i(1) \rangle \\ &+ \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} [\langle \theta_i(1) \theta_j(2) | e^2/r_{12} | \theta_i(1) \theta_j(2) \rangle \\ &\quad - \delta_{m_i, m_j} \langle \theta_i(1) \theta_j(2) | e^2/r_{12} | \theta_j(1) \theta_i(2) \rangle] \end{aligned}$$

utilizando las integrales de Coulomb J_{ij} y las integrales
de intercambio K_{ij} (g. 102):

$$\begin{aligned} \langle D | \hat{A} | D \rangle &= \sum_{i=1}^n \langle \theta_i(1) | \hat{f}_1 | \theta_i(1) \rangle \\ &+ \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} [J_{ij} - \delta_{m_i, m_j} K_{ij}] \end{aligned}$$

Hamiltoniano que incluye la interacción spin-orbita:

$$H = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2mc} \nabla_i^2 - \frac{ze^2}{r_i} \right) \quad (11.6x)$$

$$+ \sum_i \frac{e^2}{r_{Si}} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2mc^2 r_i} \right) L_i \cdot J_i$$

Ejm: Estado fundamental del átomo de Li. La aproximación de campo constante (SCF) usando orbitales hidrogenoides:

$$\rightarrow D = 1s \bar{1s} 2s \rightarrow \psi_1 = 1s \alpha = \Theta_1 \sigma,$$

$$\rightarrow \psi_2 = 1s \beta = \Theta_2 \sigma_2$$

$$\rightarrow \psi_3 = 2s \gamma = \Theta_3 \sigma_3$$

$$\rightarrow J_{12} = J_{1s1s} \rightarrow J_{13} = J_{1s2s} = J_{23}$$

$$\rightarrow \underbrace{\delta_{m_{1s}, m_{2s}}}_{0} K_{1s1s} = \emptyset \rightarrow \underbrace{\delta_{m_{1s}, m_{3s}}}_{1} K_{1s2s} = K_{1s2s}$$

$$\rightarrow \underbrace{\delta_{m_{2s}, m_{3s}}}_{0} K_{2s} = \emptyset$$

Integrales de Coulomb
entre los spin-orbitas
con el mismo espín.

Así la energía SCF es:

$$\langle D | \hat{H} | D \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \Theta_i(\gamma) | \hat{f}_i | \Theta_i(\gamma) \rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} [J_{ij} - \delta_{m_i, m_j} K_{ij}]$$

$$\langle D | \hat{H} | D \rangle = 2 \langle 1s(1) | \hat{f}_1 | 1s(1) \rangle + \langle 2s(1) | \hat{f}_2 | 2s(1) \rangle + J_{1s1s} + 2J_{2s2s} - K_{1s2s}$$

Energías hidrogenoides $\rightarrow E^{(0)}$ del trat. perturbativo del Li (10.48)

$$\begin{aligned} \langle D | \hat{H} | D \rangle &= 2 \langle 1s(1) | \hat{f}_1 | 1s(1) \rangle + \langle 2s(1) | \hat{f}_2 | 2s(1) \rangle \\ &\quad + J_{1s1s} + 2J_{2s2s} - K_{1s2s} \\ &\quad \text{Energía del trat. perturbativo del Li (10.53)} \\ &\quad E^{(0)} = 83.8 \text{ eV} \end{aligned}$$

De $\langle g \cdot S \rangle$, usar D como función variacional es equivalente a la energía de la teoría de perturbaciones de primer orden:

$$\langle D | \hat{H} | D \rangle = E_g^{(0)} + E_g^{(1)}$$

Integral variacional Estado fundamental \rightarrow Ej. para el Li: $D = 1s\bar{1s}2s1$

* Para átomos que contengan solamente subcapas cerradas:
 Ejm: Be: $1s^2 2s^2$
 Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$
 s, p, d, f, g

n. electrones ocupan $n/2$ \leftarrow spin-orb.
 dif. orbitales:
 $\Theta_1 = \Theta_2, \Theta_3 = \Theta_4, \dots$
 orbitales es pares

S sea: $\phi_1 = \Theta_1 = \Theta_2$

$$\phi_2 = \Theta_3 = \Theta_4$$

:

$$\phi_{n/2} = \Theta_{n-1} = \Theta_n$$

$\rightarrow n/2$ funciones espaciales

Según T. 9.1.2, para subcapas cerradas el único formato es:

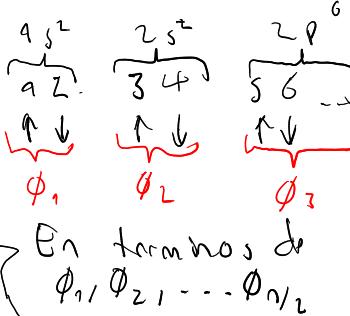
\downarrow	$1s$
$2s(0)+1$	\uparrow
spin total 0	

La energía SCF del único término $1s$ del atomo fundamental de subcapa cerrada

$$E = \langle D | \hat{H} | D \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \Theta_i(\gamma) | \hat{f}_i | \Theta_i(\gamma) \rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} [J_{ij} - \delta_{m_i, m_j} K_{ij}]$$

$$\begin{aligned}
 E = & \langle \theta_1(1) | \hat{f}_1 | \theta_1(1) \rangle + \langle \theta_2(1) | \hat{f}_1 | \theta_2(1) \rangle \\
 & + \langle \theta_3(1) | \hat{f}_1 | \theta_3(1) \rangle + \langle \theta_4(1) | \hat{f}_1 | \theta_4(1) \rangle \\
 & \vdots \\
 & + \langle \theta_{n-1}(1) | \hat{f}_1 | \theta_{n-1}(1) \rangle + \langle \theta_n(1) | \hat{f}_1 | \theta_n(1) \rangle \\
 & + J_{12} - \phi K_{12} + J_{13} - K_{13} + J_{14} - \phi K_{14} + J_{15} - K_{15} + \dots \\
 & + J_{23} - \phi K_{23} + J_{24} - K_{24} + J_{25} + \phi K_{25} + \dots \\
 & + J_{34} - \phi K_{34} + J_{35} - K_{35} + \dots \\
 & + J_{45} - \phi K_{45} + \dots
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E = & 2 \langle \phi_1(1) | \hat{f}_1 | \phi_1(1) \rangle \\
 & + 2 \langle \phi_2(1) | \hat{f}_1 | \phi_2(1) \rangle \\
 & \vdots \\
 & + 2 \langle \phi_{n_2}(1) | \hat{f}_1 | \phi_{n_2}(1) \rangle \\
 & + J_{11} + J_{12} - K_{12} + J_{12} + J_{13} - K_{13} + \dots \\
 & + J_{12} + J_{12} - K_{12} + J_{13} + \dots \\
 & + J_{22} + J_{23} - K_{23} \\
 & + J_{22} + \dots
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 E = & 2 \sum_{i=1}^{n_2} \langle \phi_i(1) | \hat{f}_1 | \phi_i(1) \rangle \\
 & + 2J_{11} - K_{11} + 2J_{12} - K_{12} + 2J_{13} - K_{13} + \dots \\
 & + 2J_{12} - K_{12} + 2J_{13} - K_{13} + \dots \\
 & + 2J_{22} - K_{22} + \dots \\
 & + 2J_{23} - K_{23} + \dots
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E = & 2 \sum_{i=1}^{n_2} \langle \phi_i(1) | \hat{f}_1 | \phi_i(1) \rangle \\
 & + 2J_{11} - K_{11} + 2J_{12} - K_{12} + 2J_{13} - K_{13} + \dots \\
 & + 2J_{21} - K_{21} + 2J_{31} - K_{31} + \dots \\
 & + 2J_{22} - K_{22} + \dots \\
 & + 2J_{32} - K_{32} + \dots
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E = & 2 \sum_{i=1}^{n_2} \langle \phi_i(1) | \hat{f}_1 | \phi_i(1) \rangle \\
 & + 2J_{11} - K_{11} + 2J_{12} - K_{12} + 2J_{13} - K_{13} + \dots \\
 & + 2J_{21} - K_{21} + 2J_{22} - K_{22} + \dots \\
 & + 2J_{31} - K_{31} + 2J_{32} - K_{32} + \dots
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \rightarrow J_{xx} &= 2J_{xx} - J_{xx} \\
 &= 2J_{xx} - K_{xx} \\
 \rightarrow K_{xy} &= K_{yx} \\
 \rightarrow J_{xy} &= J_{yx}
 \end{aligned}$$

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \langle \phi_i(1) | \hat{F}_1 | \phi_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

Ejm: Para el Be^+ : $1s^2 2s^2$

$\rightarrow n=4 \rightarrow n/2=2$ orbitales espaciales: $1s$ y $2s$
 ϕ_1 ϕ_2

$$E = 2 \langle 1s(1) | \hat{F}_1 | 1s(1) \rangle + 2 \langle 2s(1) | \hat{F}_1 | 2s(1) \rangle + 2J_{1s1s} - K_{1s1s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s} + 2J_{2s1s} - K_{2s1s} + 2J_{2s2s} - K_{2s2s}$$

$$E = 2 \langle 1s(1) | \hat{F}_1 | 1s(1) \rangle + 2 \langle 2s(1) | \hat{F}_1 | 2s(1) \rangle + J_{1s1s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s} + J_{2s2s}$$

$$E = 2 \langle 1s(1) | \hat{F}_1 | 1s(1) \rangle + 2 \langle 2s(1) | \hat{F}_1 | 2s(1) \rangle + \underbrace{J_{1s1s}}_{\text{entre los } 2 \in 1s} + \underbrace{J_{2s2s}}_{\text{entre los } 2 \in 2s} + 4J_{1s2s} - 2K_{1s2s}$$

entre los $2 \in 1s$ hay una interacción coulombiana
entre los $2 \in 2s$ hay una interacción coulombiana

→ Las integrales de intercambio se dan solamente entre spin-orbitales con el mismo spin!



Normalmente:

Integradas de intercambio << Integradas de Coulomb.

$$K_{xy} \ll J_{xy}$$

Del tratamiento perturbativo de los primeros estados excitados del He^+ : (g. 113):

$$\begin{aligned} J_{1s2s} &\approx 99.42 \text{ eV} & J_{1s2p} &\approx 13.21 \text{ eV} \\ K_{1s2s} &= 9.19 \text{ eV} & K_{1s2p} &= 0.93 \text{ eV} \end{aligned}$$