

1 Recuperació i afegits a TG

1.1 Sec. 7.6: Funcions d'espín base de representació del grup S_N

Per a un electró hi ha dues funcions d'espín $\{\alpha, \beta\}$. Dos electrons poden estar amb espins paral·lels ($\alpha\alpha$ (up) i $\beta\beta$ (down)), o antiparal·lels ($\alpha\beta$ i $\beta\alpha$). No hi ha més possibilitats. En total hi ha quatre funcions $\{\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta\}$ que generen un espai tetradimensional (espai construït com la segona potència tensorial de l'espai d'espín monoelèctrònic generat per $\{\alpha, \beta\}$).

Podem utilitzar aquest espai com la base d'una representació del grup simètric de permutacions de dues partícules S_2 . Els operadors de projecció sobre la representació simètrica [2] i antisimètrica [12] d'aquest grup ens permeten trobar les funcions adaptades permutacionalment. Obtenim 3 funcions simètriques (triplet) i una antisimètrica (singlet):

$$\begin{aligned} [2] &\rightarrow \{\alpha\alpha, (\alpha\beta + \beta\alpha), \beta\beta\} & S = 1 \\ [12] &\rightarrow \{(\alpha\beta - \beta\alpha)\} & S = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

on S representa el moment total d'espín.

Per 3 electrons la base és $\{\alpha\alpha\alpha, \alpha\alpha\beta, \alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha, \alpha\beta\beta, \beta\alpha\beta, \beta\beta\alpha, \beta\beta\beta\}$. Els operadors de projecció ens permeten adaptar-la a S_3 :

$$\begin{aligned} [3] &\rightarrow \{\alpha\alpha\alpha, (\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha), (\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta), \beta\beta\beta\} & S = 3/2 \\ [21] &\rightarrow \{(2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha), (2\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta)\} & S = 1/2 \\ &\rightarrow \{(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha), (\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta)\} & S = 1/2 \end{aligned} \quad (2)$$

obtenim un quadruplet i dos doblets. Noteu que:

- No han aparegut irreps. representades per *tableaux* de Young amb més de dues files (com ara $[abc]$, $[abcd]$, etc.).
- El nombre de multiplets ha resultat igual a la dimensió de la irrep. Aquests són dos resultats generals.

e.g. (3 electrons) simetria [3] hi ha 1 quadruplet ($S = 3/2$).
 simetria [21] hi ha 2 doblets ($S = 1/2$).

e.g. (4 electrons) simetria [4] hi ha 1 quintuplet ($S = 2$).
 simetria [31] hi ha 3 triplets ($S = 1$).
 simetria [22] hi ha 2 singlets ($S = 0$).

Per inducció també podem demostrar que el conjunt de funcions d'espín $\{|SMk\rangle, k = 1, 2, \dots, f\}$ són base de la irrep. $[a, b]$ del grup de permutacions de N electrons, on f és el nombre de multiplets d'espín total S , $a - b = 2S$ i $a + b = N$.

Per exemple són bases de [21] :

$$\begin{aligned} \text{base 1} &\quad \{(2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha), (\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)\} = \{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\rangle, |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2\rangle\} \\ \text{base 2} &\quad \{(2\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta), (\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta)\} = \{|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2\rangle\} \end{aligned} \quad (3)$$

Com resulta que $\{\Theta_{SMk} = |SMk\rangle, k = 1, 2, \dots, f\}$ és una base completa de l'espai de funcions d'espín, qualsevol funció $\Phi_{SM}(r, \sigma)$ pròpia de S^2 i S_z , podrà expressar-se en funció d'aquesta base amb coeficients que depenen de la posició r :

$$\Phi_{SM}(r, \sigma) = \sum_k^f \chi_k(r) \Theta_{SMk}(\sigma) \quad (4)$$

Aquesta conclusió té una conseqüència pràctica interessant: com el principi de Pauli diu que $\Phi_{SM}(r, \sigma)$ ha d'ésser antisimètrica, aleshores les funcions $\Theta_{SMk}(\sigma)$ i $\chi_k(r)$ han d'ésser duals. Què vol dir açò? Considerem el cas de dos electrons i fixem-nos en la part orbital. Imaginem que tenim una base orbital de funcions $\{\phi_i(r), i = 1, 2 \dots M\}$. Els electrons poden ocupar el mateix orbital, $\Psi = \phi_i(1)\phi_i(2)$, o estar en orbitals diferents, $\Psi = \phi_i(1)\phi_j(2)$. Per al cas de dos electrons a un mateix orbital la funció Ψ és simètrica respecte de l'intercanvi d'electrons. La funció d'espín associada ha de ser la dual. En aquest cas, l'antisimètrica, que per a dos electrons és la funció singlet ($S = 0$). Aquest resultat està d'acord amb l'enunciat del principi de Pauli en textos elementals que diu que dos electrons no poden tenir els quatre números quàntics idèntics. Aleshores, inferim que els electrons han d'estar antiparal·lels (i.e., formant un singlet $S=0$). La funció d'ona completa normalitzada serà:

$$\Phi_{00}(1, 2) = [\phi_i(1)\phi_i(2)] \cdot [(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))/\sqrt{2}] \quad (5)$$

Considerem ara el cas d'electrons en orbitals diferents. Aquesta funció orbital no té simetria permutacional. Amb l'ajuda dels operadors de projecció $P^{[\pm]} = (e) \pm (12)$, obtenim les combinacions simètrica i antisimètrica. El principi de dualitat ens permet escriure les funcions d'ona completes:

$$(a) \text{ singlet: } \Phi_{00}(1, 2) = \frac{1}{2} [(\phi_i(1)\phi_j(2) + \phi_j(1)\phi_i(2))] \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

$$(b) \text{ triplet: } \Phi_{00}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\phi_i(1)\phi_j(2) - \phi_j(1)\phi_i(2))] \cdot \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & M = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) & M = 0 \\ \beta(1)\beta(2) & M = -1 \end{cases}$$

Com a exemple complementari escrivim les components $+1/2$ dels doblets per a un sistema de 3 electrons. (Ometem els factors de normalització). L'obtenció dels següents resultats, fent ús dels corresponents operadors de shift, és un magnífic exercici (els elements de matriu que fan falta poden trobar-se en Hamermesh p. 224ss.).

Funcions d'espín:

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1 \right\rangle = 2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha \\ \Theta_2 &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2 \right\rangle = \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha \end{aligned} \quad (6)$$

Funcions orbitals (ijk representa $\Psi = \phi_i(1)\phi_j(2)\phi_k(3)$):

$$\begin{aligned} \chi_1 &= ijk + jik - \frac{1}{2}(ikj + kji + jki + kij) \\ \chi_2 &= ikj - kji + jki - kij \\ \xi_1 &= ijk - jik + \frac{1}{2}(ikj + kji - jki - kij) \\ \xi_2 &= ikj - kji - jki + kij \end{aligned} \quad (7)$$

Funcions d'ona total ($\Phi = \sum \chi_k \Theta_k$):

$$\begin{aligned} \Phi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1}(1, 2, 3) &= \chi_1 \Theta_1 + \chi_2 \Theta_2 \\ \Phi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2}(1, 2, 3) &= \xi_1 \Theta_1 + \xi_2 \Theta_2 \end{aligned} \quad (8)$$

1.2 Sec. 12.1: Termes electrònics atòmics

Quan estudiarem el grup simètric vam demostrar que el conjunt de funcions d'espín d'un sistema de N electrons acoblats a un espín total S , $\{\Theta_{SMk}, k = 1, 2, \dots, f\}$, constitueixen una base de la representació irreductible [ab] del grup S_N , amb $(a + b) = N$, $(a - b) = 2S$. Cal dir que de vegades el número quàntic S s'utilitza com etiqueta d'irreps. Açò vol dir que qualsevol funció N -electrònica amb espín total S i component M segons l'eix z , Ξ_{SM} , pot expandir-se com una combinació lineal d'aquesta base amb coeficients χ_k ,

$$\Xi_{SM} = \sum_k^f \chi_k \Theta_{SMk} \quad (9)$$

L'acció d'una permutació de les coordenades d'espín $\hat{\mathcal{P}}_\sigma$ sobre Ξ_{SM} resulta,

$$\hat{\mathcal{P}}_\sigma \Xi_{SM} = \sum_k^f \chi_k \hat{\mathcal{P}}_\sigma \Theta_{SMk} \sum_{k,l}^f \chi_k \mathcal{D}_{lk}^S(\hat{\mathcal{P}}_\sigma) \Theta_{SMl} \quad (10)$$

on $\mathcal{D}_{lk}^S(\hat{\mathcal{P}}_\sigma)$ és l'element lk de la irrep S de S_N corresponent a la permutació $\hat{\mathcal{P}}_\sigma$.

Podríem considerar una funció d'ona $\Phi_{SM}(r, \sigma)$ corresponent a un sistema de N electrons acoblats a un espín total S . Si fixem el valor de $r = r_0$, aleshores, $\Phi_{SM}^{r=r_0}(\sigma)$ és, en realitat, una funció d'espín que podrà expandir-se en termes de la base $\{\Theta_{SMk}\}$:

$$\Phi_{SM}^{r=r_0}(\sigma) = \sum_k^f \chi_k^{r_0} \Theta_{SMk}(\sigma) \quad (11)$$

Podríem fixar ara $r = r_1$, amb la qual cosa tindríem una nova funció d'espín:

$$\Phi_{SM}^{r=r_1}(\sigma) = \sum_k^f \chi_k^{r_1} \Theta_{SMk}(\sigma) \quad (12)$$

Si col·leccionem tots els possibles valors de la variable r obtenim la següent expansió de la funció d'ona:

$$\Phi_{SM}(r, \sigma) = \sum_k^f \chi_k(r) \Theta_{SMk}(\sigma) \quad (13)$$

El principi de Pauli ens diu que la funció d'ona ha d'ésser antisimètrica. Aleshores si Θ_{SMk} pertany a la irrep S , necessàriament $\chi_k(r)$ ha de pertànyer a la irrep dual \tilde{S} , d'acord amb el teorema de la secció (7.5).

Aquests raonaments ens aprofiten en el càlcul dels termes associats a una configuració electrònica. Comencem considerant els termes de la configuració p^2 . Hi ha tres funcions p $\{p_x, p_y, p_z\}$ base de la representació D_1 del grup de l'esfera. Les funcions bielectròniques es construeixen com potència tensorial d'aquesta base: $\{p_x(1)p_x(2); p_x(1)p_y(2); p_x(1)p_z(2); \dots p_z(1)p_z(2)\}$. Podem adaptar aquestes funcions a S_2 (simètrica/antisimètrica):

$$\begin{aligned} \{D_1 \otimes D_1|[2]\} &= \{p_x(1)p_x(2); [p_x(1)p_y(2) + p_y(1)p_x(2)]/\sqrt{2}; \\ &\quad [p_x(1)p_z(2) + p_z(1)p_x(2)]/\sqrt{2}; p_y(1)p_y(2); \\ &\quad [p_y(1)p_z(2) + p_z(1)p_y(2)]/\sqrt{2}; p_z(1)p_z(2)\} \\ \{D_1 \otimes D_1|[12]\} &= \{[p_x(1)p_y(2) - p_y(1)p_x(2)]/\sqrt{2}; \\ &\quad [p_x(1)p_z(2) - p_z(1)p_x(2)]/\sqrt{2}; \\ &\quad [p_y(1)p_z(2) - p_z(1)p_y(2)]/\sqrt{2}\} \end{aligned} \quad (14)$$

Hom pot comprovar que les funcions [2] formen base de la representació $D_2 \oplus D_0$ i que les funcions [12] formen base de la representació D_1 . Cosa que està d'acord amb la descomposició: $D_1 \otimes D_1 = D_2 \oplus [D_1] \oplus D_0$.

Les dues funcions d'espín $\{\alpha, \beta\}$ formen base de la irrep $D_{1/2}$ del grup doble de l'esfera. Les funcions d'espín de dos electrons podem construir-les com segona potència tensorial d'aquesta base i després adaptar-les a S_2 (vegeu la seció 7.6). Tenim que:

$$\{D_{1/2} \otimes D_{1/2}|[2]\} = \{\alpha(1)\alpha(2); [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}; \beta(1)\beta(2)\} \quad (15)$$

$$\{D_{1/2} \otimes D_{1/2}|[12]\} = \{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}\} \quad (16)$$

Cosa que està d'acord amb: $D_{1/2} \otimes D_{1/2} = D_1 \oplus [D_0]$.

Com la funció ha d'ésser antisimètrica la funció de l'espai ha d'ésser dual de la de l'espín:

$$\begin{array}{cc} \textit{orbital} & \textit{espín} \\ \{D_2 \oplus D_0|[2]\} & \leftrightarrow \{D_0|[1^2]\} \end{array} \quad (17)$$

$$\{D_1|[1^2]\} \leftrightarrow \{D_1|[2]\} \quad (18)$$

$$\{D_1|[1^2]\} \leftrightarrow \{D_1|[2]\} \quad (19)$$

En la part orbital la nomenclatura per a les funcions base de les representacions $D_0, D_1, D_2, D_3, \dots$ és S, P, D, F, \dots . En la part d'espín la nomenclatura és la multiplicitat $(2S+1)$: $D_0, D_{1/2}, D_1, D_{3/2}, \dots, D_S$ es representen amb $1, 2, 3, 4, \dots, 2S+1$. Amb tot açò, els termes ^{2S+1}X de la configuració p^2 són: $^3P, ^1D, ^1S$.

De manera semblant, calculem els termes de la configuració p . La part orbital és D_1 i la part d'espín és $D_{1/2}$. Hi ha un sol terme: 2P .

Les taules de Boyle (Int. J. Quantum Chem. VI (1972) 725) ens proporcionen les distintes potències de representacions del grup de l'esfera descompostes per simetria permutacional (aquestes taules podrien, en principi, obtenir-se per aplicació de la fórmula de Planelles i Zicovich (Int. J. Quantum Chem. 47, (1993) 319). Amb aquestes taules resulta obvi calcular els termes espectroscòpics. Calculem, per exemple, els termes de la configuració p^3 . De les taules tenim que:

$$D_1^3 = \{D_1 \oplus D_3|[3]\} \oplus \{D_0|[1^3]\} \oplus \{D_1 \oplus D_2|[21]\} \quad (20)$$

$$D_{1/2}^3 = \{D_{3/2}|[3]\} \oplus \{D_{1/2}|[21]\} \quad (21)$$

La dual de [3] és [1³], i la dual de [21] és ella mateixa. Amb açò els termes són: $^2P, ^2D, ^4S$. Comptem ara el nombre d'estats que hi ha: $^2P(2 \times 3), ^2D(2 \times 5), ^4S(4 \times 1)$. Total: hi ha 20 estats.

Hom podria efectuar els productes:

$$\begin{aligned} D_1 \otimes D_1 \otimes D_1 &= D_3 \oplus 2D_2 \oplus 3D_1 \oplus D_0 \\ D_{1/2} \otimes D_{1/2} \otimes D_{1/2} &= D_{3/2} \oplus 2D_{1/2} \end{aligned} \quad (22)$$

i comparar amb les dades de la taula de Boyle escrita abans. Falta $D_1 \oplus D_2$? Falta $D_{1/2}$? NO. El que passa és que la irrep [21] és bidimensional i amb $\{D_1|[21]\}$ representem, en realitat, un conjunt de dues funcions $\{\chi_1(\mathcal{D}_1^{(1)}); \chi_2(\mathcal{D}_1^{(2)})\}$. De la mateixa manera amb $\{D_{1/2}|[21]\}$ representem, en realitat, també un conjunt de dues funcions $\{\Theta_1(\mathcal{D}_{1/2}^{(1)}); \Theta_2(\mathcal{D}_{1/2}^{(2)})\}$. La funció d'ona corresponent a 2P s'escriu:

$$\Phi = \chi_1\Theta_1 + \chi_2\Theta_2 \quad (23)$$

En efecte, sols aquesta funció Φ , i no cadascuna de les seves parts, és antisimètrica respecte a la permutació d'electrons. Si anomenem \mathcal{P} , \mathcal{P}_σ i \mathcal{P}_r als operadors que permuten, respectivament, les coordenades

d'un grup d'electrons, les coordenades d'espín d'un grup d'electrons i les coordenades orbitals d'un grup d'electrons, tenim que:

$$\mathcal{P}\Phi = \sum_i^2 \mathcal{P}_r \chi_i \mathcal{P}_\sigma \Theta_i = \sum_{ijk} V_{ji}(\mathcal{P}_r) U_{ki}(\mathcal{P}_\sigma) \chi_j \Theta_k \quad (24)$$

amb V i U essent duals, és a dir: $V_{ji}(\mathcal{P}) = (-1)^p U_{ij}(\mathcal{P})$. Aleshores:

$$\mathcal{P}\Phi = \sum_{ijk}^2 V_{ji}(\mathcal{P}) (-1)^p V_{ik}^+(\mathcal{P}) \chi_j \Theta_k = (-1)^p \sum_{jk}^2 \left(\sum_i^2 V_{ji} V_{ik}^+ \right) \chi_j \Theta_k \quad (25)$$

Com V és unitària, $VV^+ = 1$,

$$\mathcal{P}\Phi = (-1)^p \sum_{jk}^2 \delta_{ij} \chi_j \Theta_k = (-1)^p \sum_j^2 \chi_j \Theta_j = (-1)^p \Phi \quad (26)$$

En resum: $\mathcal{P}\Phi = (-1)^p \Phi$, com volíem demostrar.

Finalment considerem la determinació dels termes corresponents a configuracions amb electrons no equivalents (pertanyents a capes o subcapes diferents). Per exemple la configuració sp^3d . La novetat a ser considerada ací és que el principi de Pauli (o d'antisimetria) no té cap efecte sobre electrons no equivalents. Aleshores, considerem primer l'acoblament entre electrons equivalents (on el principi de Pauli hi juga un paper) per a realitzar després els reacoblaments sense cap restricció més. A l'exemple sp^3d tenim que: $s \rightarrow {}^2S$; $p^3 \rightarrow {}^2P \oplus {}^2D \oplus {}^4S$; $d \rightarrow {}^2D$. Aleshores, els termes de la configuració sp^3d són:

$$\begin{aligned} {}^2S \otimes ({}^2P \oplus {}^2D \oplus {}^4S) \otimes {}^2D &= {}^6D \oplus {}^4G \oplus {}^4F(2) \oplus {}^4D(4) \oplus {}^4P(2) \\ &\oplus {}^4S \oplus {}^2G(2) \oplus {}^2F(4) \oplus {}^2D(5) \oplus {}^2P(4) \oplus {}^2S(2). \end{aligned} \quad (27)$$

1.3 Afegit: Funcions d'espín, base de Yamanouchi-Kotani

Com s'ha indicat més amunt, la base de funcions d'espín es pot obtindre al l'ajut dels operadors de projecció sobre les irreps de S_N . Hi ha però fórmules recursives que directament donen lloc a la base genealògica de Yamanouchi-Kotani (veure llibre de R. Pauncz *Spin Eigenfunctions*, Plenum Press, New York 1979; ibid *The Symmetric Group in Quantum Chemistry*, CRC Press., Boca Raton 1995; M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro and T. Kimura *Tables of Molecular Integrals*, Maruzen co. Tokio 1955) que són funcions adaptades a la cadena $S_N \subset S_{N-1} \subset S_{N-2} \subset \dots \subset S_2 \subset S_1$. Aquestes funcions s'etiqueten d'acord amb itineraris en l'anomenat *branching diagram*. Per exemple, el primer doblet amb tres electrons té com etiqueta $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ mentre que l'etiqueta del segon doblet és $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$. Aquestes etiquetes representen els dos únics possibles itineraris que es poden seguir per arribar a $(N = 3, S = 1/2)$ partint de l'origen del *branching diagram*. Les esmentades fórmules recurrents són:

$$\Theta_{SMk}^N = -\sqrt{\frac{S-M+1}{2S+2}} \Theta_{S+1/2, M-1/2, h}^{N-1} \cdot \alpha + \sqrt{\frac{S+M+1}{2S+2}} \Theta_{S+1/2, M+1/2, h}^{N-1} \cdot \beta \quad (28)$$

$$\Theta_{SMk}^N = \sqrt{\frac{S+M}{2S}} \Theta_{S-1/2, M-1/2, h}^{N-1} \cdot \alpha + \sqrt{\frac{S-M}{2S}} \Theta_{S-1/2, M+1/2, h}^{N-1} \cdot \beta \quad (29)$$

on $k = 1, 2, \dots, f_{S+1/2}^{N-1}$, amb $f_S^N = \frac{(2S+1) N!}{(N/2+S+1)! (N/2-S)!}$, i $h = s_1 s_2 \dots s_{N-2}$, $k = h, S_{N-1}$.

Exemple d'aplicació de la primera fórmula:

$$\begin{aligned}
\Theta_{1/2,1/2,(1/2,1/2,-1/2)}^{(3)} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \Theta_{1,0,(1/2,1/2)}^{(2)} \cdot \alpha + \sqrt{\frac{2}{3}} \Theta_{1,1,(1/2,1/2)}^{(2)} \cdot \beta \\
&= -\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)\alpha + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \alpha\alpha\beta \\
&= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)
\end{aligned} \tag{30}$$

Exemple d'aplicació de la segona fórmula:

$$\begin{aligned}
\Theta_{3/2,1/2,(1/2,1/2,1/2)}^{(3)} &= \sqrt{\frac{2}{3}} \Theta_{1,0,(1/2,1/2)}^{(2)} \cdot \alpha + \sqrt{\frac{1}{3}} \Theta_{1,1,(1/2,1/2)}^{(2)} \cdot \beta \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)\alpha + \alpha\alpha\beta \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta)
\end{aligned} \tag{31}$$

$$\begin{aligned}
\Theta_{1/2,1/2,(1/2,-1/2,1/2)}^{(3)} &= \sqrt{\frac{1}{1}} \Theta_{0,0,(1/2,-1/2)}^{(2)} \cdot \alpha + \sqrt{\frac{0}{1}} \Theta \cdot \beta \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)
\end{aligned} \tag{32}$$

Algunes funcions d'espín per a quatre electrons són:

$$\begin{aligned}
S = 2 \quad M = 2 \quad &\alpha\alpha\alpha\alpha \\
M = 1 \quad &\frac{1}{2}(\beta\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\alpha\beta) \\
M = 0 \quad &\frac{1}{\sqrt{6}}(\beta\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\beta) \\
M = -1 \quad &\frac{1}{2}(\alpha\beta\beta\beta + \beta\alpha\beta\beta + \beta\beta\alpha\beta + \beta\beta\beta\alpha) \\
M = -2 \quad &\beta\beta\beta\beta
\end{aligned} \tag{33}$$

$$\begin{aligned}
S = 1 \quad M = 1 \quad & \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\alpha\alpha) \\
& \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha\alpha) \\
& \frac{1}{\sqrt{12}}(3\alpha\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha\alpha - \alpha\alpha\beta\alpha) \\
M = 0 \quad & \frac{1}{2}(\beta\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \alpha\beta\alpha\beta) \\
& \frac{1}{\sqrt{12}}(2\beta\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha - \alpha\beta\beta\alpha - 2\alpha\alpha\beta\beta) \\
& \frac{1}{\sqrt{6}}(\beta\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\beta\alpha + \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha\beta - \alpha\alpha\beta\beta) \\
M = -1 \quad & \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\alpha\beta\beta - \alpha\beta\beta\beta) \\
& \frac{1}{\sqrt{6}}(2\beta\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\beta - \beta\alpha\beta\beta) \\
& \frac{1}{\sqrt{12}}(3\beta\beta\beta\alpha - \alpha\beta\beta\beta - \beta\alpha\beta\beta - \beta\beta\alpha\beta) \\
S = 0 \quad M = 0 \quad & \frac{1}{\sqrt{12}}(2\beta\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\beta\alpha - \alpha\beta\beta\alpha + 2\alpha\alpha\beta\beta - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha\beta) \\
M = 0 \quad & \frac{1}{2}(\beta\alpha\beta\alpha - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha\beta)
\end{aligned} \tag{34}$$

$$\tag{35}$$

1.4 Configuracions i determinants

1.4.1 Cas $N = 4$, $S = 1$ $M = 1$

Funcions $iijk \rightarrow$ únicament una funció $|ijk\bar{i}\rangle$.

Funcions $ijkl \rightarrow$ podem obtenir les tres:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\sqrt{2}}\{|ikl\bar{j}\rangle + |jkl\bar{i}\rangle\} \\
& \frac{1}{\sqrt{6}}\{-2|ijl\bar{k}\rangle + |jkl\bar{i}\rangle - |ikl\bar{j}\rangle\} \\
& \frac{1}{\sqrt{12}}\{3|ijk\bar{l}\rangle + |jkl\bar{i}\rangle - |ikl\bar{j}\rangle + |ijl\bar{k}\rangle\}
\end{aligned} \tag{36}$$

1.4.2 Cas $N = 4$, $S = 0$ $M = 0$

Funcions $iiij \rightarrow$ únicament una funció $|i\bar{i}j\bar{j}\rangle$.

Funcions $iijk \rightarrow$ únicament una funció $\frac{1}{\sqrt{2}}(|ik\bar{i}j\rangle + |ij\bar{i}k\rangle)$.

Funcions $ijkl \rightarrow$ les dues possibles

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\sqrt{2}}\{-|j\bar{l}i\bar{k}\rangle - |ik\bar{j}l\rangle - |il\bar{j}k\rangle - |jk\bar{i}l\rangle\} \\
& \frac{1}{\sqrt{12}}\{2|kl\bar{i}j\rangle + 2|ij\bar{k}l\rangle + |j\bar{l}i\bar{k}\rangle + |ik\bar{j}l\rangle - |il\bar{j}k\rangle - |jk\bar{i}l\rangle\}
\end{aligned} \tag{37}$$

1.4.3 Exemple de com obtenir aquestes configuracions per a la base orbital $ijkl$ amb funcions de $N = 4$ electrons amb $S = M = 0$

Les dues funcions d'espín a considerar estan recollides en l'equació (35). Fem els productes i antisimetritzem. La primera de les funcions resulta:

$$|ijkl * (2\beta\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\beta\alpha - \alpha\beta\beta\alpha + 2\alpha\alpha\beta\beta - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha\beta)| = -|\bar{i}\bar{j}k| - |\bar{i}\bar{j}k| - |\bar{i}j\bar{k}| - |\bar{i}j\bar{k}| = 0$$

Que veiem que dóna zero (no existeix). Per a la segona tenim:

$$|ijkl * (\beta\alpha\beta\alpha - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha\beta)| = |\bar{i}\bar{j}k| - |\bar{i}\bar{j}k| - |\bar{i}j\bar{k}| + |\bar{i}j\bar{k}| = -2\{|ik\bar{j}\} + |ij\bar{k}\}$$

que després de la normalització resulta: $1/\sqrt{2}\{|ik\bar{j}\} + |ij\bar{k}\}$