070107

NUEVA FORMULACION DEL MODELO DE PARES EN ESTRUCTURA ELECTRONICA . APLICACION AL ESTADO FUNDAMENTAL DEL ATOMO DE BERILIO

Tesis que presenta:

RODOLFO ESQUIVEL OLEA

para obtener el grado de:

MAESTRO EN QUIMICA

México, D.F. Abril, 1985

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

A MIS PADRES

Jurado asignado:

Dra. Annik V. Bunge

Dr. Carlos F. Bunge

Dr. Jose Luis Gázquez

Esta Tesis se desarrolló en el Area de Química Cuántica del Departamento de Química de Ia Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, bajo la dirección del Dr. Pancracio Palting Saunders.

Mi agradecimiento, principalmente, al Dr. Pancracio Palting Saunders por la dirección de esta Tesis.

Agradezco al Dr. Carlos Bunge y a la Dra. Annik Bunge su valiosa colaboración en el desarrollo de esta Tesis.

Deseo expresar mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de estos estudios.

CONTENIDO

I. INTRODUCCION 1

II. FORMULACION DEL PROBLEMA DE CORRELACION

A. Ecuación de Schroedinger para un Sistema Electrónico 3

B. Matrices de Densidad 4

C. Correlación Coulómbica
1. Efecto de la repulsión de dos partículas 6
2. Principio de Antisimetría y el agujero de Fermi 6

D. Modelo de Partículas Independientes. Error de Correlación
1. Modelo Hartree-Fock 8
2. Error de correlación 10

III. METODOS PARA TRATAR CORRELACION ELECTRONICA

A. Desarrollo Histórico. Trabajo de Hylleras sobre Helio 14

B. Estudio de la Situación Actual
1. Teoría multielectrónica de Sinanoglu 16
2. Grupos de electrones separados 17

IV. MODELO APG

A. Función de Onda. Geminales. Expansión Natural 21

B. Expresión de la Energía
1. Ecuación para el Hamiltoniano 25
2. Ecuación para el traslape 36

V. MODELO APG APLICADO A BERILIO

A. Geminales
1. Orbitales naturales 38
2. Construcción de geminales 41

B. Expresión de la energía 43

VI. DISCUSION

A. Geminales 47

B. Conclusiones 62

APENDICE

A. Espacios vectoriales irreducibles y representaciones 64

B. Grupo simétrico 65

C. Grupo de invariancia 70

D. Antisimetrizador de geminales 71

BIBLIOGRAFIA 76

DESCRIPCION DE TABLAS Y FIGURAS 78

I. INTRODUCCION

La experiencia ganada durante la última década en cálculos mecanico-cuánticos de estructura electrónica ha probado que la aproximación del campo autoconsistente puede ser de uso químico sólo acompañada de un conjunto de reglas confiables para la estimación precisa de errores de correlación. Por ello, la factibilidad de cálculos ab initio más alla de la aproximación Hartree-Fock es de gran actualidad.

Uno de estos intentos lo constituye la teoría de pares de electrones separados, en donde la función de onda se aproxima por medio de un producto de geminales antisimétricos o funciones de pares. Este modelo resulta conceptualmente atractivo, ya que podría establecerse fácilmente una conexión con conceptos químicos familiares, tales como enlace químico, subcapas y pares de electrones aislados. Además, el modelo de funciones de pares produce una descripción orbital altamente localizada de la estructura electrónica, dando así, una justificación cuantitativa a otros modelos que han sido útiles en la discusión de geometrías moleculares.

La idea de pares de electrones se remonta al trabajo de Lewis, y la formulación matemática del concepto de pares se encuentra en el artículo de Hurley, Lennard-Jones y Pople [1], quienes introdujeron la condición de fuerte ortogonalidad con el objeto de obtener fórmulas accesibles. Específicamente, formularon las siguientes ideas:

i) Cualesquier dos geminales Λ_μ, Λ_ν satisfacen la condición de fuerte ortogonalidad

$$\int dv_1 \Lambda^*_\mu(1,2)\Lambda_\nu(1,3) = 0, \quad \mu \neq \nu \tag{1.1}$$

ii) Esto puede implementarse con ortogonalidades orbitales

$$\int dv_1 U^*_{\mu i}(1)U_{\nu k}(1) = 0 \ , \ \mu \neq \nu, \text{ para todo } i,k$$

si Λ_μ y Λ_ν tienen la siguiente forma

$$\Lambda_\mu(1,2) = \sum_{i,k} a^\mu_{ik} U^*_{\mu i}(1)U_{\mu k}(2) \tag{1.2}$$

$$\Lambda_\nu(1,3) = \sum_{i,k} a^\nu_{ik} U^*_{\nu i}(1)U_{\nu k}(3) \tag{1.3}$$

iii) Sin perdida de generalidad, cualquier función de pares puede escribirse en la forma diagonal

$$\Lambda_\mu(1,2) = \sum_i c_{\mu i}\, \phi_{\mu i}(1)\, \phi^*_{\mu i}(2) \tag{1.4}$$

con $\int dv_1 \phi^*_{\mu i}(1)\, \phi_{\nu j}(1) = 0, \quad \mu \neq \nu$, para todo i,j

Esta forma diagonal es un caso especial de la expansión natural introducida posteriormente por Löwdin [2]. El modelo particular basado en esta aproximación, ha sido llamado "aproximación de

pares separados" (SPA) o referido tambien como un "producto antisimétrico de geminales fuertemente ortogonales" (APSG).

A pesar de la debilidad del modelo APSG, es decir, la forma restringida de la función de onda y la condición de fuerte ortogonalidad, el modelo proporciona en general un buen esquema para recuperar una parte importante de la energía de correlación. El modelo es excelente en sistemas altamente localizados, tales como Be [3], LiH [4], pero hay evidencia de que en sistemas tales como NH_3 [5], donde los pares no están tan localizados, el modelo empieza a fallar. Se ha mostrado, primero por Arai [6] y después por Löwdin [7], que la condición de fuerte ortogonalidad es equivalente a hacer una partición del espacio orbital en subconjuntos ortogonales mutuamente exclusivos, un conjunto para cada par. Esta partición implica que un orbital que es usado para describir correlación electrónica en un geminal, es excluido de los demás geminales. Consecuentemente, cuando el número de pares ligados a un átomo común se incrementa, la parte recuperada de la energía de correlación para estos pares estará severamente limitada. Es por tanto importante dejar a un lado los modelos basados en la aproximación de pares separados, y dirigir la atención al modelo APG (producto antisimétrico de geminales) en donde sea removida la condición de fuerte ortogonalidad. Tal intento se apoya en trabajos numéricos [8,9], los cuales indican que hay posibilidades de mejoría en el modelo APG. Desafortunadamente, el modelo aplicado directamente conduce a ecuaciones cuya solución será difícil de obtener, excepto en sistemas pequeños.

El objetivo principal de esta investigación, consiste en el desarrollo matemático de un modelo de geminales al estilo del método Hartree-Fock en el cual se elimina la restricción de fuerte ortogonalidad. Debido a la complejidad del formalismo, nos hemos enfocado a sistemas de cuatro electrones.

En esta Tesis,

1) Se hace una breve revisión del problema de la correlación electrónica (Capítulo II), y de algunos de los métodos más importantes que han sido usados para tratarlo (Capítulo III).

2) Se dedujeron todas las ecuaciones pertinentes a un cálculo de la energía electrónica para sistemas de 2N electrones según el modelo APG. Cabe destacar que este formulismo aún permanece inédito. (Capítulo IV)

3) Se implementaron dichas formulas en un programa de computo para tratar sistemas de cuatro electrones. Este programa fué verificado razonablemente y luego utilizado en la obtención de geminales y energías totales para el estado fundamental del átomo de Be. (Capítulo V)

4) Se discuten los resultados del modelo mediante un análisis de la densidad de los geminales (Capítulo VI).

II. FORMULACION DEL PROBLEMA DE CORRELACION

A. Ecuación de Schroedinger para un Sistema Electrónico

Por simplicidad, consideraremos un sistema de N electrones moviendose en un sistema de referencia dado. Los estados estacionarios de tal sistema, se describen por medio de las soluciones a la ecuación de Schroedinger

$$H \Psi = E \Psi \tag{2.1}$$

donde $\Psi = \Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N)$, es una función de onda dependiente de las N coordenadas electrónicas $x_i = (r_i, \zeta_i)$, cada una conteniendo una coordenada espacial r_i y una de espín ζ_i. Con el objeto de satisfacer el principio de antisimetría automáticamente, requerimos además que la función de onda sea antisimétrica bajo una permutación P de las coordenadas

$$P \Psi = (-)^p \Psi \tag{2.2}$$

donde p es la paridad de la permutación.

El operador Hamiltoniano para tal sistema, puede escribirse de la siguiente forma

$$H = H_0 + \sum_i H_i + 1/2 \sum_{i,j}{}' H_{ij} \tag{2.3}$$

donde hemos separado las contribuciones, en términos cero, mono y bielectrónicos. Sea Z_g el número atómico del nucleo g. Despreciando efectos relativistas, especificamos los términos en la ecuación (2.3) de la siguiente forma: H_0 es la energía de repulsión Coulombica entre los nucleos. H_i es la energía cinética del electrón i más su energía potencial en el campo de los nucleos, y H_{ij} es la energía de interacción Coulombica entre los electrones i y j

$$H_0 = \sum_{k<l} Z_k Z_l / r_{kl}$$

$$H_i = -1/2 \nabla_i^2 - \sum_k Z_k / r_{ik}, \qquad H_{ij} = 1/r_{ij} \tag{2.4}$$

Los eigenvalores $E_0, E_1, E_2, \ldots$ de la ecuación de Schroedinger (2.1), forman las energías electrónicas del sistema. Es evidente que la solución de la ecuación (2.1) debe involucrar considerables dificultades matemáticas, y hasta ahora, una de las herramientas más poderosas que conocemos para manejar este problema es el principio variacional. Si la función de onda está adecuadamente normalizada, de tal forma que

$$\int |\Psi|^2 (dx) = 1 \tag{2.5}$$

donde

$$\int (dx) = \int dx_1 dx_2 \ldots dx_N$$

significa integración sobre todo el espacio de coordenadas y suma sobre todas las coordenadas de espín, el valor esperado del Hamiltoniano se define como

$$\langle H \rangle = \int \Psi^* H \Psi (dx) \tag{2.6}$$

El principio variacional dice entonces que la energía E_0 del estado fundamental, es el límite inferior de (2.6) para funciones de prueba arbitrarias y normalizadas, y que además todas las eigenfunciones satisfacen la relación

$$\delta \langle H \rangle = 0 \tag{2.7}$$

Es por tanto importante, conocer un método simple que nos permita evaluar el valor esperado (2.6) del Hamiltoniano.

B. Matrices de Densidad

El valor esperado de cualquier cantidad física O expresable en la forma

$$\langle O \rangle = \langle O_0 \rangle + \sum_i \langle O_i \rangle + 1/2! \sum_{i,j} \langle O_{ij} \rangle + 1/3! \sum_{ijk} \langle O_{ijk} \rangle + \ldots \tag{2.8}$$

se evalúa más fácilmente introduciendo las matrices de densidad reducidas

$$\gamma (x_1' | x_1) = N \int \Psi^* (x_1' x_2 \ldots x_N) \Psi (x_1 x_2 \ldots x_N) dx_2 dx_3 \ldots dx_N$$

$$\Gamma (x_1' x_2' | x_1 x_2) = \binom{N}{2} \int \Psi^* (x_1' x_2' x_3 \ldots x_N) \Psi (x_1 x_2 x_3 \ldots x_N) dx_3 \ldots dx_N$$

$$\Gamma (x_1' x_2' \ldots x_p' | x_1 x_2 \ldots x_p)$$

$$= \binom{N}{p} \int \Psi^* (x_1' x_2' \ldots x_p' x_{p+1} \ldots x_N) \Psi (x_1 x_2 \ldots x_p x_{p+1} \ldots x_N) dx_{p+1} \ldots dx_N$$

$$\Gamma (x_1' x_2' \ldots x_N' | x_1 x_2 \ldots x_N) = \Psi^* (x_1' x_2' \ldots x_N') \Psi (x_1 x_2 \ldots x_N) \tag{2.9}$$

Así por ejemplo, si el operador O_p depende sólo de p partículas a la vez, encontraremos que su valor esperado és

$$\langle O_p \rangle = \langle \Psi | 1/p! \sum_{ij \ldots p} O_{ij \ldots p} | \Psi \rangle$$

$$= 1/p!\ N(N-1) \ldots (N-p+1) \int \Psi^* (x_1' x_2' \ldots x_N') O_{ij \ldots p} \Psi (x_1 x_2 \ldots x_N) dx_1 \ldots dx_N$$

$$= \binom{N}{p} \int \Psi (x_1' x_2' \ldots x_N') O_{ij \ldots p} \Psi (x_1 x_2 \ldots x_N) dx_1 \ldots dx_N \tag{2.10}$$

Integrando sobre las coordenadas de N-p electrones en las N posibles posiciones, obtenemos de (2.9)

$$\langle O_p \rangle = \int O_{ij \ldots p} \Gamma (x_1' x_2' \ldots x_p' | x_1 x_2 \ldots x_p) dx_1 \ldots dx_p \tag{2.11}$$

Por tanto, de la ecuación (2.8) obtenemos

$$\langle O \rangle = \int \Psi^* O \Psi \, dx$$

$$= O_0 + \int O_1 \gamma(x_1' | x_1) dx_1 + \int O_{12} \Gamma(x_1' x_2' | x_1 x_2) dx_1 dx_2 + \ldots \qquad (2.12)$$

en donde hemos introducido la convención de que, en los integrandos, los operadores O_1, O_{12},... actúan sólo sobre las coordenadas sin primas $x_1, x_2, \ldots$ y que después de efectuadas estas operaciones, hemos puesto $x_1 = x_1$, $x_2 = x_2$, etc., antes de las integraciones. Este proceso es analogo a tomar la traza de una matriz.

Para el valor esperado del Hamiltoniano (2.6), obtenemos en particular

$$\langle H \rangle = \sum_{k<\ell} Z_k Z_\ell / r_{k\ell} - 1/2 \int \nabla_1^2 \gamma(x_1' | x_1) dx_1 - \sum_k Z_k \int \gamma(x_1 | x_1) dx_1 / r_{1k}$$
$$+ \int \Gamma(x_1 x_2 | x_1 x_2) dx_1 dx_2 / r_{12} \qquad (2.13)$$

Esta expresión es exacta dentro de nuestra aproximación original, donde hemos despreciado efectos relativistas de los electrones y los movimientos de los nucleos. La interpretación física es sencilla: el primer término representa el potencial Coulombico de repulsión entre los nucleos, el segundo la energía cinética de la nube electrónica, el tercero el potencial atractivo de Coulomb entre los electrones y nucleos, y el último término el potencial de Coulomb repulsivo entre los electrones.

Con el fín de evaluar el valor esperado de la energía para un sistema electrónico, es suficiente con conocer la matriz de densidad reducida de segundo orden $\Gamma(x_1 x_2 | x_1 x_2)$, a partir de la cual podemos obtener la matriz de densidad de primer orden mediante la expresión

$$\gamma(x_1' | x_1) = 2/(N-1) \int \Gamma(x_1' x_2 | x_1 x_2) dx_2 \qquad (2.14)$$

Notamos que los elementos diagonales $\gamma(x_1 | x_1)$ y $\Gamma(x_1 x_2 | x_1 x_2)$ son suficientes para determinar todas las interacciones Coulombicas, pero necesitamos el elemento no diagonal $\gamma(x_1' | x_1)$ para evaluar la energía cinética de los electrones.

Los elementos diagonales de las matrices de densidad, tienen un significado simple. La cantidad $|\Psi|^2 dv$ da la probabilidad de encontrar al sistema en el elemento de volumen $dv = dv_1 dv_2 \ldots dv_N$ alrededor del punto $x_1, x_2, \ldots, x_N$ en el espacio de configuraciones y, por integraciones sucesivas, obtenemos además:

$\gamma(x_1 | x_1) dv_1 / N$ = probabilidad de encontrar cualquiera de los electrones en el volumen dv alrededor del punto r_1 con espin ζ_1, cuando las demás partículas tienen posiciones y espines arbitrarios.

$\Gamma(x_1 x_2 | x_1 x_2) dv_1 dv_2 / \binom{N}{2}$ = probabilidad de encontrar cualquiera de los electrones en el volumen dv_1 alrededor del punto r_1 con espin ζ_1 y otro electrón en el volumen dv_2 alrededor del punto r_2 con

espin ζ_α , mientras los demás electrones tienen posiciones y espines arbitrarios, etc. Estos elementos diagonales se definen positivos; son además simétricos en las coordenadas y están normalizados, tal que

$$\int \gamma(x_1|x_1)dx_1 = N\int \Gamma(x_1x_2|x_1x_2)dx_1dx_2 = \binom{N}{2} \qquad (2.15)$$

C. Correlación Coulombica

1. Efecto de la repulsión de dos partículas

La dificultad principal en resolver la ecuación de Schroedinger (2.1) para un sistema multielectrónico, proviene de los términos de interacción bielectrónicos

$$H_{ij} = 1/r_{ij} \qquad (2.16)$$

los cuales representan la repulsión mutua entre los electrones i y j. Esta energía de repulsión se hace infinita cuando $r_{ij} = 0$, y esto implica que es altamente desfavorable desde el punto de vista energético el que los electrones estén muy cerca uno de otro en el espacio. Esto tiene como consecuencia que la densidad de probabilidad bielectrónica $\Gamma(x_1x_2|x_1x_2)$ debe ser cero ó ser muy pequeña cuando $r_1 = r_2$; esto és, como si cada uno de los electrones estuviese rodeado por un "agujero de Coulomb" con respecto a los demás electrones. Por ende, el potencial repulsivo trata de mantener apartados a los diferentes electrones y como consecuencia influye tambien en la energía cinética electrónica. Este resultado se sigue directamente del teorema del virial el cual dice que en un sistema estacionario de un sistema electrónico en la geometría de equilibrio, la energía cinética T está relacionada a la energía potencial V por medio de

$$T = -1/2\ V \qquad (2.17)$$

En consecuencia, cualquier cambio en la energía potencial debido a la correlación Coulombica debe influenciar la energía cinética.

2. Principio de Antisimetría y el agujero de Fermi

Las leyes fundamentales que determinan el comportamiento de un sistema electrónico son la ecuación de Schroedinger y el principio de antisimetría expresado en la forma (2.2). Notamos que la última condición, introduce una cierta correlación entre los movimientos electrónicos.

Consideremos una función de prueba arbitraria $f(x_1,\ldots,x_N)$ sin propiedades de simetría en particular. Por medio del antisimetrizador

$$A = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_{P} (-)^{P} P \qquad (2.18)$$

donde p es la paridad de la permutación P y la suma corre sobre las N! permutaciones, podemos fácilmente construir una función de onda

$$\Psi = A\, f = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_{P} (-)^{P} P\, f(x_1, \ldots, x_N) \qquad (2.19)$$

la cual tiene la propiedad de antisimetría deseada (2.2). La función f arbitaria puede considerarse como una suma de componentes de diferentes tipos de simetría permutacional, y por medio del operador (2.18) hemos seleccionado la componente antisimétrica. Este resultado se sigue del hecho de que el operador $O=(N!)^{-\frac{1}{2}}A$ es un operador de proyección que satisface la relación caracteristica de idempotencia, $O^2 = O$.

La antisimetrización de la función de prueba tiene un efecto definido sobre las matrices de densidad $\Gamma(x_1' \ldots x_p' | x_1 \ldots x_p)$ definidas en (2.9), excepto para la matriz densidad de primer orden, debido a que ahora serán antisimétricas en cada conjunto de los indices. En el caso de p = 2 tenemos

$$\Gamma(x_1'x_2'|x_1x_2) = -\Gamma(x_2'x_1'|x_1x_2)$$
$$\Gamma(x_1'x_2'|x_1x_2) = -\Gamma(x_1'x_2'|x_2x_1) \qquad (2.20)$$

esto implica que

$$\Gamma(x_1'x_2'|x_1x_2) = 0 \quad \text{para } x_1' = x_2'$$

y

$$\Gamma(x_1'x_2'|x_1x_2) = 0 \quad \text{para } x_1 = x_2$$

En general el elemento diagonal $\Gamma(x_1x_2|x_1x_2)$ es cero si $x_1 = x_2$, esto es, para $r_1 = r_2$ y $\zeta_1 = \zeta_2$

$$\Gamma(x_1x_2|x_1x_2) = 0 \quad \text{para } x_1 = x_2 \qquad (2.21)$$

Este efecto sobre la densidad de probabilidad para $r_1 = r_2$ y para $\zeta_1 = \zeta_2$, significa que es imposible para dos electrones que tienen espines paralelos estar en el mismo lugar ($r_1 = r_2$). De este tipo de consideraciones se origina la idea de que cada electrón esta rodeado por un agujero, conocido como agujero de Fermi, que no permite que se acerque otre electrón del mismo espín. Esta es una consecuencia del principio de antisimetría.

Es claro que para electrones con espines paralelos, la condición auxiliar (2.2) da lugar a un efecto de correlación que se asemeja bastante al efecto de correlación proveniente de la repulsión Coulombica en el Hamiltoniano: para $\zeta_1 = \zeta_2$, el agujero de Fermi reemplaza en cierto grado el agujero de Coulomb. Esto significa que, si uno desprecia completamente la correlación de Coulomb, habrá sólo un pequeño error asociado a la correlación de electrones con espines paralelos, mientras que el error principal estará asociado con la falta de correlación entre los electrones con espines antiparalelos. El problema de la

correlación Coulombica es por tanto en esencia, cuestión de encontrar un tratamiento adecuado a la correlación entre electrones con espines opuestos.

D. Modelo de Partículas Independientes

1. Modelo Hartree-Fock

Si el Hamiltoniano fuese la suma de operadores monoelectrónicos unicamente, uno podría fácilmente separar las variables en la ecuación de Schroedinger y la función de onda total sería entonces el producto de N funciones monoelectrónicas $\psi_i(x_i)$, cada una siendo eigenfunción del correspondiente operador monoelectrónico

$$\Phi(x_1,x_2,\ldots,x_N) = \psi_1(x_1)\,\psi_2(x_2)\ldots\psi_N(x_N) \tag{2.22}$$

Además de la ecuación de Schroedinger, tenemos el requerimiento de antisimetría (2.2) asociado al principio de Pauli, y por medio del antisimetrizador (2.18), el producto Hartree (2.22) se transforma en un determinante de Slater

$$\begin{aligned}\Psi(x_1,x_2,\ldots,x_N) &= A\,\Phi(x_1,x_2,\ldots,x_N)\\ &= (N!)^{-\frac{1}{2}}\sum_P(-)^P P\,\psi_1(x_1)\,\psi_2(x_2)\ldots\psi_N(x_N)\\ &= (N!)^{-\frac{1}{2}}\begin{vmatrix}\psi_1(x_1)\,\psi_2(x_1)\ldots\psi_N(x_1)\\ \psi_1(x_2)\,\psi_2(x_2)\ldots\psi_N(x_2)\\ \cdots\\ \psi_1(x_N)\,\psi_2(x_N)\ldots\psi_N(x_N)\end{vmatrix}\\ &= (N!)^{-\frac{1}{2}}\det\{\psi_k(x_k)\}\end{aligned} \tag{2.23}$$

Desafortunadamente, el Hamiltoniano real (2.3), tambien contiene una parte bielectrónica, la cual previene la separación de las variables como se menciona anteriormente. Debido a que el operador bielectrónico puede escribirse en la forma

$$1/2\sum_{i\neq j}\sum_j H_{ij} = \sum_i\,[1/2\sum_{j\neq i}H_{ij}] \tag{2.24}$$

es muy tentador tratar de reemplazar la última suma en promedio, por un operador monoelectrónico

$$1/2\sum_{j\neq i}H_{ij} \rightarrow \sum_i \bar{H}_i \tag{2.25}$$

El problema de encontrar la mejor aproximación de este tipo, y el mejor conjunto unielectrónico $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_N$ se maneja en el esquema Hartree-Fock. Seguramente, una función de onda total del tipo (2.23) nunca podrá ser una solución exacta a la ecuación de Schroedinger, y el error depende del hecho de que el operador bielectrónico (2.24) no puede reemplazarse exactamente por una suma de operadores monoelectrónicos. Físicamente hemos despreciado el efecto del agujero de Coulomb alrededor de cada electrón y los resultados de la sección II.C.2 muestran que el

error principal surge al despreciar la correlación Coulombica entre electrones con espines opuestos.

Antes de discutir el error de correlación, haremos algunas observaciones introductorias acerca de la aproximación Hartree-Fock basada en el uso del determinante de Slater (2.23). Podemos escoger el conjunto de base ortonormal y la función (2.23) estará normalizada. De esta manera,la matriz de densidad completa, definida en términos de la función de onda determinantal Hartree-Fock, puede escribirse como

$$\Gamma(x_1'x_2'\ldots x_N'|x_1x_2\ldots x_N) = 1/N!\begin{vmatrix}\rho(x_1',x_1) & \rho(x_1',x_2) & \ldots & \rho(x_1',x_N)\\ \rho(x_2',x_1) & \rho(x_2',x_2) & \ldots & \rho(x_2',x_N)\\ & & \ldots & \\ \rho(x_N',x_1) & \rho(x_N',x_2) & \ldots & \rho(x_N',x_N)\end{vmatrix} \tag{2.26}$$

que se conoce como la matriz de densidad Fock-Dirac, en donde el elemento general del determinante está dado por

$$\rho(x_i',x_j') = \sum_k \psi_k(x_i')\,\psi_k^*(x_j') \tag{2.27}$$

Es fácil mostrar que la matriz de densidad Fock-Dirac es invariante bajo una transformación unitaria del conjunto de base. Podemos considerar entonces a la matriz de Fock-Dirac como el invariante fundamental en la aproximación Hartree-Fock. Podemos integrar la matriz densidad completa Hartree-Fock para obtener las matrices reducidas de cualquier orden. En particular, las matrices densidad de primer y segundo ordenes están dadas por

$$\gamma(x_1'|x_1) = \rho(x_1',x_1)$$

$$\Gamma(x_1'x_2'|x_1x_2) = 1/2\begin{vmatrix}\rho(x_1',x_1) & \rho(x_1',x_2)\\ \rho(x_2',x_1) & \rho(x_2',x_2)\end{vmatrix} \tag{2.28}$$

Este resultado muestra que el elemento general (2.27) es la matriz densidad de primer orden, y en consecuencia, determina las matrices densidad de orden superior y por ende la situación física entera. Este teorema es característico en la aproximación Hartree-Fock. La matriz densidad de primer orden definida en (2.28), satisface las siguientes relaciones:

$$\rho^2 = \rho\ , \qquad Tr(\rho) = N \tag{2.29}$$

De acuerdo a las ecuaciones (2.13) y (2.28), la energía Hartree-Fock de nuestro sistema molecular es

$$\langle H\rangle = \sum_{k<\ell} Z_k Z_\ell / r_{k\ell} - 1/2\int \nabla_1^2\,\rho(x_1',x_1)dx_1 - \sum_k Z_k \int \rho(x_1,x_1)dx_1/r_{1k}$$
$$+ 1/2\int\int[\rho(x_1,x_1)\,\rho(x_2,x_2) - \rho(x_1,x_2)\rho(x_2,x_1)]dx_1dx_2/r_{12} \tag{2.30}$$

la mejor función de onda de la forma (2.23), puede determinarse por medio del principio variacional (2.7), ya sea variando la cantidad como una entidad sujeta a las condiciones (2.29), ó

bien variando el conjunto de base $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_N$ sujeto al requerimiento de ortonormalidad. Ambas formas conducen a las ecuaciones Hartree-Fock cumpliendo el problema de eigenvalores

$$H_{ef}(1)\,\psi_k(x_1) = \varepsilon_k \psi_k(x_1) \tag{2.31}$$

donde el Hamiltoniano efectivo, conocido como operador de Fock, está dado por la expresión

$$H_{ef}(1) = -1/2\,\nabla_1^2 - \sum_k Z_k/r_{1k} + 1/2 \int \rho(x_2,x_2) - \rho(x_2,x_1)P_{12}\,dx_2/r_{12} \tag{2.32}$$

donde P es un operador de permutación que intercambia x_1 y x_2. Los eigenvalores ε_k se conocen como energías orbitales y su significado físico está relacionado con las primeras energías de ionización por medio del teorema de Koopmans.

El último término en (2.32), es en apariencia el potencial monoelectrónico promedio que tentativamente se propuso en (2.25) Las ecuaciones Hartree-Fock (2.31), son ecuaciones integro-diferenciales no lineales, matemáticamente complicadas, las cuales se resuelven por medio del método iterativo del campo autoconsistente de Hartree.

2. El error de correlación

En la sección II.C, discutimos de manera general la correlación Coulombica, y ahora definiremos el error de correlación en el modelo de partículas independientes con mayor detalle. Para este propósito, es conveniente estudiar las matrices de densidad de primer y segundo ordenes de acuerdo a las definiciones (2.9), aplicadas al determinante de Slater

$$\gamma(x_1'|x_1) = \sum_k \psi_k^*(x_1')\,\psi_k(x_1)$$

$$\Gamma(x_1'x_2'|x_1x_2) = \gamma(x_1'|x_1)\gamma(x_2'|x_2) - \gamma(x_1'|x_2)\gamma(x_2'|x_1)$$

$$= \sum_k \sum_\ell \psi_k^*(x_1')\,\psi_\ell^*(x_2')\,\psi_k(x_1)\,\psi_\ell(x_2) - \sum_k \sum_\ell \psi_k^*(x_1')\,\psi_\ell^*(x_2')\,\psi_k(x_2)\,\psi_\ell(x_1) \tag{2.33}$$

en donde la matriz de densidad de segundo orden es antisimétrica en cada conjunto de sus indices. Esto da lugar al agujero de Fermi para pares de electrones con espines paralelos de acuerdo a (2.21).

El error de correlación puede definirse en relación al esquema Hartree-Fock. Esto significa que el error principal se debe a despreciar la correlación Coulombica entre electrones con espines opuestos y, desafortunadamente, podemos esperar que este error sea bastante apreciable, ya que forzamos un par de electrones con espines antiparalelos a ocupar el mismo orbital espacial.

Con el objeto de dar una definición formal del problema,

escribiremos la sólución exacta a la ecuación de Schroedinger en la forma

$$\Psi = \Psi_{HF} + \Psi_{CORR} \tag{2.34}$$

donde Ψ_{HF} corresponde al determinante de la ecuación (2.23) y Ψ_{CORR} representa el "error de correlación" en la función de onda por si misma. Las matrices de densidad pueden evaluarse usando las ecuaciónes (2.9), y notamos que cada matriz consiste de un término HF en la forma de un determinante de la matriz $\rho(x_1,x_2)$ y un término de correlación. Esto és

$$\Gamma = \Gamma_{HF} + \Gamma_{CORR} \tag{2.35}$$

donde el término Γ contiene las contribuciones provenientes de integrar los productos $\psi_{CORR} \cdot \psi^*_{HF}$ y $\psi^*_{CORR} \cdot \psi_{CORR}$.

La expresión exacta (2.13) para la energía total, puede escribirse en la forma

$$\langle H \rangle = E_{HF} + E_{CORR} \tag{2.36}$$

en donde E_{HF} es la energía Hartree-Fock (2.30) y E_{CORR} es la energía de correlación proveniente de los correspondientes términos en las matrices de densidad. Puesto que la interacción de orden mayor en el Hamiltoniano es p = 2, podemos expresar E_{CORR} directamente en el término de correlación de la matriz densidad de segundo orden $\Gamma_{CORR}(x'_1x'_2|x_1x_2)$, de la cual obtenemos

$$\gamma_{CORR}(x'_1|x_1) = 2/(N-1)\int\Gamma_{CORR}(x'_1x_2|x_1x_2)dx_2 \tag{2.37}$$

Usando la ecuación (2.13) tenemos

$$E_{CORR} = \int\{-2/(N-1)\,(\nabla_1^2/2 + \sum_k Z_k/r_{1k}) + 1/r_{12}\}\Gamma_{CORR}(x'_1x_2|x_1x_2)dx_1dx_2 \tag{2.38}$$

la cual es la expresión deseada. Notamos que la energía de correlación consiste de un término de energía cinética, un término de atracción nuclear, y un término de repulsión Coulombica.

Hay que hacer notar que el teorema del virial se satisface automáticamente en la aproximación Hartree-Fock. Este resultado se sigue del hecho de que el determinante de Slater construido de las funciones Hartree-Fock $\psi_\ell(x)$, es la función de onda optima de esta forma particular y, ya que esta función no puede mejorarse, el teorema del virial debe satisfacerse. Si consideramos un estado estacionario con los nucleos en sus posiciones de equilibrio, tenemos en particular $T_{HF} = -1/2\ V_{HF}$, y para los terminos de correlación se sigue entonces que

$$T_{CORR} = -1/2\ V_{CORR} \tag{2.39}$$

El principio variacional nos dice que la E_{HF} es siempre mayor que la energía exacta, y esto implica que la energía de

correlación es siempre una cantidad negativa. De la ecuación anterior, se sigue entonces que T_{corr} es siempre positiva, mientras que V_{corr} es negativa de acuerdo a

$$T_{corr} = - E_{corr} \qquad V_{corr} = + 2 E_{corr} \tag{2.40}$$

La energía cinética en el esquema Hartree-Fock, es evidentemente demasiado baja, a causa del hecho de que hemos supuesto la existencia de un movimiento no correlacionado sencillo, mientras que en realidad las partículas tienen movimientos mucho más complejos. La energía potencial, por otra parte, es demasiado alta en el esquema HF, escencialmente debido a que hemos forzado a un par de electrones con espines opuestos a mantenerse en el mismo orbital espacial.

De acuerdo a (2.36), la energía de correlación se define como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía de la aproximación Hartree-Fock. De manera más precisa:

"La energía de correlación para un cierto estado con respecto a un Hamiltoniano específico, es la diferencia entre el eigenvalor exacto del Hamiltoniano y su valor esperado en la aproximación Hartree-Fock para el estado bajo consideración"

La energía de correlación es por tanto en esencia una cantidad matemática, que indica el error en la energía del modelo de partículas independientes. Notamos que la energía de correlación no es la diferencia entre la energía experimental y la energía HF del Hamiltoniano (2.4), ya que la energía experimental también contiene contribuciones de los términos relativistas, los cuales se desprecian en (2.4). Uno puede por tanto hablar de efectos de correlación no relativistas, efectos de correlación relativistas, y efectos de correlación asociados con el movimiento nuclear, dependiendo de la precisión del Hamiltoniano escogido como base para la descripción. Entre estos términos, los efectos de correlación no relativistas son de primera importancia.

La energía no relativista exacta de un átomo, no siempre se conoce con mucha precisión, de modo que la energía de correlación definida en (2.35), con frecuencia sólo se conoce aproximadamente. En el caso de átomos bielectrónicos, se han usado cálculos precisos como los de Pekeris [10], para obtener energías no relativistas exactas. Para otros átomos, las energías no relativistas han sido estimadas por Fröman [11] usando la siguiente relación :

$$E_{NR} = E_{Exp} - E_R \tag{2.41}$$

(NR = no relativista, R = relativista). La energía experimental se obtiene sumando sucesivamente los potenciales de ionización del átomo y sus iones. La corrección relativista a la energía, se estima frecuentemente por medio de teoría de perturbaciones.

Para el átomo de Helio, la energía Hartree-Fock del estado basal, de acuerdo a Gázquez y Silverstone [12], es de - 2.861680 u.a. Usando el valor - 2.903724 u.a. de Pekeris como la energía no relativista exacta, obtenemos una energía de correlación de - 0.042044 u.a. (cerca de - 1.14 ev). Esto representa un error de 1.14 ev en la energía cinética y - 2.28 ev en la energía potencial. En el caso del átomo de Berilio, se ha determinado una energía de correlación de - 2.56604 ev usando el valor - 14.667358 u.a. para la energía no relativista, reportado por Bunge [13]. Para átomos y iones de más de dos electrones, la energía de correlación es del orden de - 1.2 ev (28 Kcal/mol) por cada orbital doblemente ocupado. Esto representa un error demasiado grande, en vista de que es del mismo orden de magnitud de las energías de enlace químico.

III. METODOS PARA TRATAR CORRELACION ELECTRONICA

A. Desarrollo Histórico. Trabajo de Hylleraas Sobre Helio

Un rasgo característico de la mecánica cuántica de Bohr, es que no podía generalizarse para sistemas de más de un electrón con buenos resultados cuantitativos. La extensión hacia un tratamiento multielectrónico provino de la mecánica cuántica moderna y del principio de antisimetría, el cual fue usado por Heitler y London en 1927 en una investigación de la molécula de de Hidrógeno para dar una explicación mecanico-cuántica de la naturaleza del enlace covalente.

El átomo de He y la molécula de H_2 son sistemas bielectrónicos, y es evidente que, aún si uno obtuviera conclusiones cualitativas importantes a partir de consideraciones de simetría, los resultados cuantitativos deben representar sólo una aproximación burda en tanto la repulsión Coulombica $1/r$ no sea tomada en cuenta apropiadamente. Las primeras investigaciones de la correlación Coulombica fueron hechas por Hylleraas, quien desarrollo tres métodos mecanico-cuánticos para tratar correlación en sistemas multielectrónicos, los cuales han sido de importancía fundamental para el desarrollo de este campo. Al investigar el estado basal del He y los iones helioides (H^-, Li^+, Be^{2+}, Be^{3+},etc.) Hylleraas pudo mostrar por medio de métodos numéricos que la ecuación de Schroedinger en el espacio configuracional bielectrónico con pequeñas correcciones relativistas, realmente daba una concordancia completa entre los valores de la energía teóricos y experimentalés.

Otro rasgo característico del problema bielectrónico es que la función de onda total puede factorizarse en una parte espacial y una parte de espin

$$^1\Psi(x_1,x_2) = \Psi(r_1,r_2)[\alpha(w_1)\beta(w_2) - \beta(w_1)\alpha(w_2)]/\sqrt{2}$$

$$^3\Psi(x_1,x_2) = \Phi(r_1,r_2)\begin{cases}\alpha(w_1)\beta(w_2)\\ [\alpha(w_1)\beta(w_2) + \beta(w_1)\alpha(w_2)]/\sqrt{2}\\ \beta(w_1)\beta(w_2)\end{cases} \qquad (3.1)$$

La primera función $^1\Psi$ representa un singulete con una parte espacial simétrica, y la segunda función $^3\Psi$ representa un triplete con una parte espacial antisimétrica. Debido a esta separación entre espacio y espin en el caso N = 2, el interés principal puede concentrarse en las funciones espaciales. Con esta limitación, el tratamiento de los sistemas bielectrónicos proporciona mucha información acerca de los efectos de correlación.

Los tres métodos básicos introducidos por Hylleraas en sus trabajos sobre el Helio, se conocen como: (a) Superposición de configuraciones; (b) Funciones de onda correlacionadas; (c)

Diferentes orbitales para diferentes espines.

El método de superposición de configuraciones descrito en 1928, implica que despúes de escoger un conjunto básico completo de funciones monoelectrónicas $\psi_\ell(r_i)$, se puede desarrollar la función espacial (3.1) en la forma

$$\Psi(r_1,r_2) = \sum_{k,\ell} C_{k\ell}\,\psi_k(r_1)\psi_\ell(r_2) \qquad (3.2)$$

con $C_{k\ell} = C_{\ell k}$. Los coeficientes en esta expansión se encuentran por medio del principio variacional (2.7). Hylleraas reportó el resultado E = -2.8992 u.a., mientras que el valor exacto, hasta este número de cifras significativas, es de -2.9037 u.a.. Los valores de la energía se expresan en unidades atómicas:

$$1 \text{ u.a.} = e^2/a_{o,z} = 2hcR_\infty(1 + m/M_z)^{-1} \qquad (3.3)$$

El resultado fue ciertamente bueno pero, de acuerdo a Hylleraas, la serie (3.2) converge muy lentamente. En 1929, Hylleraas introdujo la distancia interelectrónica r_{12} en la función de onda, la cual se llamó entonces "función de onda correlacionada". Tratando el estado basal S, Hylleraas usó la expansión

$$\Psi(r_1,r_2) = \exp(-1/2(r_1 + r_2))\sum_{n,\ell,m} C_{n\ell m}(r_1 + r_2)^n (r_1 - r_2)^{2\ell} r_{12}^m \qquad (3.4)$$

con la ventaja adicional de que tambien podría escalarse esta función. El resultado del trabajo numérico fue extremadamente bueno, E = -2.90324 u.a., y el método r_{12} fue por tanto considerado como una herramienta excelente para tratar correlación Coulómbica.

En las discusiones preliminares del artículo de 1929, Hylleraas también propuso otras aproximaciones y señalo la importancia de una configuración donde existen un electrón "interno" y otro electrón "externo". En terminología moderna, esto corresponde a un desdoblamiento de la capa cerrada $(1s)^2$ en una capa abierta (1s',1s'') ó al uso de "diferentes orbitales para diferentes electrones". Hylleraas reportó el buen resultado E = -2.8754 u.a. para tal configuración.

En conclusión daremos un resúmen en la Tabla I, de los primeros resultados de Hylleraas en comparación al valor SCF, algunos resultados posteriores, y el mejor eigenvalor conocido (Kinoshita 1959), ya que ellos dan una idea del poder de los diferentes métodos.

TABLA I. Energía no relativista para el estado basal del Helio.

Método	Hylleraas	Mejor resultado
Hartree-Fock $(1s)^2$		-2.8617 (1)
Capa abierta (1s',1s'')	-2.8754	-2.8779 (2)
Superposición de config.	-2.8992	-2.9037 (3)
Función correlacionada	-2.9032	-2.9037 (4)

(1) Green (1954); (2) Löwdin (1958); (3) Siverstone et al (1979)
(3) Kinoshita (1957)

B. Estudio de la Situación Actual

En la sección anterior, mencionamos algunos de los esfuerzos dirigidos a mejorar la descripción lograda por el modelo de partículas independientes. En principio, el tratamiento de interacción de configuraciones puede producir la solución precisa, pero en la práctica es necesario truncar la expansión y además la convergencia es muy lenta. Esta deficiencia se remueve en el método de funciones de onda correlacionadas al introducir coordenadas interelectrónicas explícitamente, pero a un alto precio; la ocurrencia de integrales complicadas hace que el método sea prohibitivo en sistemas de un cierto número de electrones. En adelante, discutiremos algunos de los intentos más estrechamente relacionados con la presente investigación, encaminados a superar muchas de las limitaciones de los métodos anteriores.

1. Teoría multielectrónica de Sinanoğlu

En este método se tratan de combinar las ventajas de dos de los métodos mencionados anteriormente, sin sucumbir a sus dificultades. Descomponiendo la función de onda exacta en la forma

$$\Psi = \Psi_0 + \chi \qquad (3.5)$$

en donde Ψ_0 es la función de onda Hartree-Fock y χ és una función de onda que representa la correción a la correlación, siendo χ ortogonal a Ψ_0. De está manera, la energía exacta se expresa como

$$E = \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = E_{HF} + E_{CORR} \qquad (3.6)$$

en donde

$$E_{CORR} = \frac{\langle 2\,\Psi_0|H - E_{HF}|\chi\rangle + \langle\chi|H - E_{HF}|\chi\rangle}{1 + \langle\chi|\chi\rangle} \qquad (3.7)$$

Sinanoglu mostró que la función χ puede representarse exactamente por medio de una expansión en términos de funciones que corresponden a configuraciones sucesivamente excitadas; esto es, el primer término es una combinación de funciones monoexcitadas; el segundo de funciones doblemente excitadas; etc.

Una aproximación a la función de correlación puede obtenerse usando teoría de perturbaciones en donde la solución Hartree-Fock representa la aproximación de orden cero y la correlación una perturbación pequeña. Sinanoğlu mostró que la función de onda de primer orden $\Psi^{(1)}$ de un sistema de N electrones puede descomponerese en términos que involucren exclusivamente

funciones de pares. Estas funciones de pares satisfacen ecuaciones como las de un sistema bielectrónico real, excepto que ahora cada electrón se mueve en el campo Hartree-Fock de todo el sistema. Se encuentra entonces que la energía exacta se aproxima por

$$E \cong E_{HF} + \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \qquad (3.8)$$

donde ε_{ij} son energías de correlación de pares, que se determinan minimizando la contribución de cada par independientemente de los otros. Esta formulación permite tratar cada función de pares por separado y así, introducir correlación bielectrónica de la manera más adecuada a cada par.

Los más importantes logros del método son la descomposición de la energía de correlación en contribuciones de pares y el énfasis en la descripción física. Sin embargo, la implementación práctica del método en sistemas grandes está lejos de ser fácil. No obstante, recientemente ha habido un resurgimiento de las ideas de Sinanoğlu y los cálculos hechos han dado buenos resultados en los sistemas estudiados [14,15,16].

2. Grupos de electrones separados

Tratando el problema de correlación, hemos visto la importancia de diferenciar entre varios efectos, este punto de vista fué apoyado fuertemente por el trabajo de Sinanoğlu. En todos los intentos dirigidos a mejorar el modelo de partículas independientes, fue evidente desde el principio que la fuente principal de error radica en la insuficiente descripción de la correlación entre pares de electrones. Los cuales, en la función de onda Hartree-Fock, están confinados al mismo espacio orbital. En lugar de tratar con el intento más general a este problema, como ha sido planteado en métodos anteriores, uno podría empezar con una meta más limitada. El orbital como una unidad sería reemplazado por funciones bielectrónicas (el nombre geminal fue propuesto por H. Shull [17]), adecuadas para una representación apropiada de la correlación dentro del par. El método fue formulado por Hurley, Lennard-Jones y Pople [1] en 1953, un tratamiento más general fue dado por Parks y Parr en 1958 [18] en el problema de la separabilidad de electrones π y σ. Presentaremos aquí las ideas más importantes de esta formulación.

La función de onda de prueba tiene la forma

$$\Psi = A\, \Lambda_A(1,2)\Lambda_B(3,4)\ldots \Lambda_N(2N-1,2N) \qquad (3.9)$$

Por simplicidad, consideraremos el estado basal singulete de un sistema de capas cerradas (2N electrones). Las funciones bielectrónicas (geminales) satisfacen la condicion

$$\int \Lambda_I^*(1,2)\Lambda_J(1,3)dv_1 = 0 \ ; \text{ para } I \neq J \qquad (3.10)$$

es decir, estas funciones son fuertemente ortogonales. Hurley et al. introdujeron la condición de fuerte ortogonalidad con el objeto de tener una expresión tratable para la energía, el modelo basado en esta condición se conoce como aproximación de pares separados (SPA, por sus siglas en inglés) o producto antisimétrico de geminales fuertemente ortogonales (APSG). Por otra parte, esta condición impone una restricción muy severa en la función de onda, punto que ha sido enfatizado por Sinanoğlu. Se pensó, por ejemplo, que para describir la correlación de electrones en un par uno debería incluir coordenadas interelectrónicas. T. Arai en 1960 [6] y Löwdin en 1961 [7], señalaron que la condición de fuerte ortogonalidad implica una separación del espacio de Hilbert en subespacios ortogonales, y cada una de las funciones de pares puede expandirse en términos de funciones de base pertenecientes a un subespacio dado, pero en este caso uno no puede introducir coordenadas interelectrónicas. Físicamente, la fuerte ortogonalidad es más apropiada para grupos espacialmente separados (diferentes enlaces, capas, etc.).

Escribamos el Hamiltoniano total de la siguiente forma

$$H = \sum_i h(i) + 1/2 \sum_{i,j} g(i,j) \qquad (3.11)$$

El primer término contiene los operadores monoelectrónicos, esto és, energía cinética y atracción nuclear, mientras que el segundo término corresponde a la repulsión interelectrónica. La energía total viene dada por

$$E = \sum_I I_I + 1/2 \sum_{I,J}{}' (J_{IJ} - K_{IJ}) \qquad (3.12)$$

donde los términos individuales se definen como

$$I_I = \int\int \Lambda_I^*(1,2)[h(1) + h(2) + g(1,2)]\Lambda_I(1,2)dv_1\, dv_2 \qquad (3.13)$$

(esto corresponde a la energía del i-ésimo geminal),

$$J_{IJ} = \int\int\int\int \Lambda_I^*(1,2)\Lambda_J^*(3,4)[g(1,3) + g(1,4) + g(2,3) + g(2,4)]$$
$$\times \Lambda_I(1,2)\Lambda_J(3,4)dv_1 \ldots dv_4 \qquad (3.14)$$

(este término describe la interacción electrostatica entre dos pares de electrones), y

$$K_{IJ} = \int\int\int\int \Lambda_I^*(1,2)\Lambda_J^*(3,4)[g(1,3)\, P_{13} + g(1,4)\, P_{14}$$
$$+ g(2,3)\, P_{23} + g(2,4)\, P_{24}]\, \Lambda_I(1,2)\Lambda_J(3,4)dv_1 \ldots dv_4 \qquad (3.15)$$

las cuales corresponden a las integrales de Coulomb y de intercambio. Sin embargo notamos que

$$J_{II} \neq K_{II} \qquad (3.16)$$

lo cual es distinto al caso de orbitales unielectrónicos.

Con el objeto de considerar los mejores geminales, es decir, aquellos que minimizan la energía sujetos a la condición de fuerte ortogonalidad, Parks y Parr sugirieron el uso de un procedimiento iterativo en el cual se mantienen constantes todos los geminales optimizando uno en particular, y se tratan entonces los demás en turno. Esto es posible debido al aislamiento de los geminales en la expresión de la energía total.

Como una generalización natural del método, uno puede considerar la existencia de diferentes grupos de electrones, cada uno descrito por una función grupal, tal que la función de onda sea

$$\Psi = A\ \Phi_A(1,\ldots,n_A)\,\Phi_B(n_A+1,\ldots,n_A+n_B)\ldots \qquad (3.16)$$

Cada grupo orbital describe un grupo de electrones, los cuales están localizados en alguna parte del átomo o molécula, y corresponden por tanto a diferentes capas, enlaces , pares solos, etc. Aún se retienen los requerimientos de fuerte ortogonalidad entre diferentes grupos de funciones. Esta generalización de la idea de grupos de electrones separados fue desarrollada por McWeeny en 1959 [19], haciendo uso del formalismo de matrices de densidad.

El modelo APSG es excelente en sistemas altamente localizados tales como Be y LiH , pero existe evidencia de que en sistemas tales como NH_3, donde los pares no están muy localizados, el modelo empieza a fallar. Por otra parte, aunque en muchos sistemas atómicos y moleculares la aproximación de pares separados representa una gran mejoría sobre la aproximación Hartree-Fock, es poco probable que la energía total obtenida de esta forma pueda ser de precisión química, y será necesario en ciertos casos considerar otra forma de mejorar las funciones de onda electrónicas. En el átomo de Berilio, por ejemplo, se ha recuperado cerca del 90 % de la energía de correlación, con un error de aproximadamente 0.008 u.a. o 5 Kcal. [3]. Los defectos de la aproximación de pares separados, se han atribuido usualmente a dos deficiencias : las limitaciones que surgen de la condición de fuerte ortogonalidad y la ausencia de correlación entre diferentes geminales. Es muy posible que estas fallas no puedan separarse limpiamente.

En el contexto de la teoría de separabilidad debe mencionarse tambien la introducción de orbitales pseudo-naturales, los cuales surgen de la necesidad de evitar expansiones tan grandes en el método de interaccíon de configuraciones, sin perder la capacidad de recuperar gran parte de la correlación. La única manera de lograr esto, parece ser que es abandonando el requerimiento básico del método CI Tradicional: la ortogonalidad de todos los orbitales usados en la construcción de las configuraciones. Sin embargo, el uso de orbitales no ortogonales se ha considerado impráctico para construir funciones de onda multielectrónicas. No obstante, uno no tiene necesariamente que ir a un conjunto de orbitales completamente ortogonales con el fin de simplificar los

elementos matriciales significativamente. Esta es básicamente la idea de explotar orbitales parcialmente no ortogonales con los cuales se desarrolla el método. En éste, se sigue el tratamiento de la correlación electrónica propuesto por Sinanoğlu [20], en el cual se calculan separadamente funciones de onda variacionales de la forma

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_P \Psi_P \qquad (3.17)$$

y se aproxima la energía de correlación total por medio de la suma de las energías de correlación de pares. En esta ecuación Ψ_0 es la función de referencia que generalmante corresponde al determinante Hartree-Fock y Ψ_p tiene la forma

$$\Psi_p = A(1,2/3,\ldots,N)\ U_p(1,2)\ \Phi\ (3,\ldots,N) \qquad (3.18)$$

donde Φ es el corazón y U_P es una función de pares en la cual se aprovechan las ventajas ofrecidas por la expansión diagonal de una función de onda bielectrónica. Los orbitales naturales de estas funciones de pares independientes son los "orbitales pseudo-naturales" (PNO's), introducidos por Edmiston y Krauss [21] Los PNOS's de un par representativo se han usado frecuentemente como un conjunto orbital optimo en cálculos CI tradicionales debido a que estos orbitales están apropiadamente localizados en el espacio y por lo tanto son superiores a los orbitales SCF virtuales [21,22] . Se retiene la condición de fuerte ortogonalidad entre las funciones de pares y la función del corazón para evitar las complicaciones debidas a la no ortogonalidad de los PNO's de diferentes pares. Palting [23] desarrollo un método para construir los PNO's directamente de las ecuaciones de movimiento sin recurrir a cálculos CI parciales. La aplicación del método a Berilio, en el que el corazón esta constituido por la capa 1s introduciendo correlación en la capa 2s , conduce a una energía menor que en el método H-F.

En base a los métodos y resultados anteriores, surge claramente la necesidad de un método que introduzca efectos correlacionales en todos los pares, al estilo del modelo APSG, como entre todos los pares involucrados, a la manera de la no ortogonalidad de los PNO's de diferentes pares, lo cual conduce inevitablemente a relajar la condición de fuerte ortogonalidad, el cual es esencialmente el espiritu del modelo APG (producto antisimétrico de geminales) objeto de esta investigación.

IV. MODELO APG

En este capítulo se exponen las principales ideas del modelo APG (Sección A), y de acuerdo a este se deducen las ecuaciones gemerales para el cálculo de la energía en sistemas de 2N electrones (Sección B). Hay que destacar que este análisis es original.

A. Función de onda. Geminales. Expansión Nàtural

En la teoría de pares, la función de onda total de un sistema de 2N electrones, N pares, se define como

$$\Psi(1,2,\ldots,2N) = \sum_{P} \Phi_{P}^{\{2^N\}}(1,2,\ldots,2N)C_P \qquad (4.1)$$

en donde los coeficientes C_P, son los coeficientes variacionales. Las funciones $\Phi_P^{\{2^N\}}$ se definen como el producto antisimétrico de geminales

$$\Phi_P^{\{2^N\}}(1,2,\ldots,2N) = A(S_{2N})\prod_{\mu}^{N}\Lambda_{\mu}^{P}(2\mu-1,2\mu) \qquad (4.2)$$

El operador $A(S_{2N})$ es un antisimetrizador de geminales definido mediante el formalismo del grupo simétrico [24], Apendice I.B, cuya expresión és

$$A(S_{2N}) = \sqrt{g^{\{2^N\}}/(2N)!}\sum_{r}^{f^{\{2^N\}}}(-)^{p(L)}L_r\,A^{\{2^N\}} \qquad (4.3)$$

siendo $A^{\{2^N\}}$ un antisimetrizador parcial, es decir, actúa intrageminalmente y se define como

$$A^{\{2^N\}} = \sqrt{1/g^{\{2^N\}}}\sum_{i}(-)^{p(q)}G_i^{\{2^N\}} \qquad (4.4)$$

Cada geminal es una función bielectrónica antisimétrica con las siguientes caracteristicas:

i) Los geminales son débilmente ortogonales y están normalizados

$$\langle\Lambda_{\mu}(1,2)\,|\,\Lambda_{\nu}(1,2)\rangle = \delta_{\mu\nu} \qquad (4.5)$$

ii) Cada geminal es un producto bielectrónico de espacio y espin

$$\Lambda_{\gamma}(1,2) = S_{\gamma}(1,2)(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)/\sqrt{2} \qquad (4.6)$$

en donde la función bielectrónica de espacio se expresa como una expansión natural

$$S_{\gamma}(1,2) = \sum_{k} c_k^{\gamma}\chi_k^{\gamma}(1)\chi_k^{\gamma}(2) \qquad (4.7)$$

con las ortogonalidades orbitales

$$\langle\chi_k^{\mu}\,|\,\chi_l^{\mu}\rangle = \delta_{kl} \qquad (4.8)$$

iii) Cada geminal es antisimétrico con respecto al intercambio de coordenadas

$$P_{12}\,\Lambda_\gamma(1,2) = \Lambda_\gamma(2,1) = -\Lambda_\gamma(1,2) \tag{4.9}$$

iv) Los geminales se caracterizan por ser eigenfunciones de un Hamiltoniano bielectrónico H_R, definido por (4.15) en la siguiente sección. Esto es

$$H_R(1,2)\,\Lambda_\gamma(1,2) = \varepsilon_\gamma \Lambda_\gamma(1,2);\gamma = 1,2,\ldots,\mu,\nu,\ldots,N \tag{4.10}$$

tal que las eigenfunciones Λ_γ de H_R forman un conjunto ortogonal y como consecuencia directa, se remueve la condición de fuerte ortogonalidad

$$\int \Lambda^*_\mu(1,i)\,\Lambda_\nu(1,j)\,dv_1 \neq 0 \;;\; \mu \neq \nu \tag{4.11}$$

B. Expresión de la Energía

El Hamiltoniano no relativista de los electrones i = 1,...,2N en el campo de los nucleos α = 1,2,...,A se escribe como

$$\hat{H} = \sum_{i}^{2N} h(i) + \sum_{i<j}^{2N} g(i,j) \tag{4.12}$$

en donde h(i) y g(i,j) tienen las expresiones usuales.

Al tratar la función de onda como producto de funciones bielectrónicas, ecuación (4.2), surge la necesidad natural de expresar el Hamiltoniano como una suma de operadores bielectrónicos

$$\hat{H}(1,2,\ldots,2N) = \sum_{\mu<\nu} H_R(\mu,\nu) \tag{4.13}$$

Para encontrar la forma de los operadores $H_R(\mu,\nu)$, basta con expresar la suma de operadores monoelectrónicos en (4.12a) como una doble suma. En general, para un operador monoelectrónico $\hat{O}$ de las partículas i = 1,2,...,M, tenemos

$$\sum_{i}^{M} \hat{O}(i) = \sum_{i<j}^{M} \frac{[\hat{O}(i) + \hat{O}(j)]}{M-1} \tag{4.14}$$

A partir de este resultado encontramos la expresión buscada en (4.13), esto es

$$H_R(\mu,\nu) = \frac{h(\mu) + h(\nu)}{2N-1} + g(\mu,\nu) \tag{4.15}$$

Haciendo uso de estos resultados y la ecuación (4.1), podemos obtener la expresión para la energía no relativista, es decir

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \frac{\sum_{p,q} C^*_p C_q \langle \Phi^{\{2N\}}_p | \sum_{\mu<\nu} H_R(\mu,\nu) | \Phi^{\{2N\}}_q \rangle}{\sum_{p,q} C^*_p C_q \langle \Phi^{\{2N\}}_p | \Phi^{\{2N\}}_q \rangle} \tag{4.16}$$

Para evaluar los elementos matriciales entre configuraciones usamos un analogo a las reglas de Slater-Condon; esto és, cada par de funciones APG $\Phi_p^{\{2N\}}$ y $\Phi_q^{\{2N\}}$ que ocurren en la base $\{\Phi_i^{\{2N\}}\}$ pueden clasificarse en alguna de las siguientes clases:

Tipo A: $\Phi_p^{\{2N\}} = \Phi_q^{\{2N\}}$, así las dos funciones APG tienen los mismos geminales.

Tipo B: $\Phi_p^{\{2N\}}$ y $\Phi_q^{\{2N\}}$ difieren en un geminal; esto es, donde $\Phi_p^{\{2N\}}$ tiene Λ_I , $\Phi_q^{\{2N\}}$ tiene Λ_L.

Tipo C: $\Phi_p^{\{2N\}}$ y $\Phi_q^{\{2N\}}$ difieren en dos geminales; esto es, donde $\Phi_p^{\{2N\}}$ tiene Λ_I y Λ_J , $\Phi_q^{\{2N\}}$ tiene Λ_L y Λ_M, respectivamente.

etc.

Por tanto para conocer la expresión de la energía, es necesario evaluar los elementos matriciales de (4.16),

$$H_{pq} = \langle \Phi_p^{\{2N\}} | \sum_{\mu<\nu} H_R(\mu,\nu) | \Phi_q^{\{2N\}} \rangle$$
$$S_{pq} = \langle \Phi_p^{\{2N\}} | \Phi_q^{\{2N\}} \rangle \qquad (4.17)$$

para cada uno de los posibles casos que han sido mencionados.

En el modelo APG que hemos considerado, la función de onda total se aproxima a un sólo producto antisimétrico de geminales doblemente ocupados, es decir

$$\Psi(1,2,\ldots,2N) = \Phi_1^{\{2N\}}(1,2,\ldots,2N) = \Phi^{\{2N\}}(1,2,\ldots,2N) \qquad (4.18)$$

en donde hemos omitido el subíndice en la función APG por simplicidad notacional. Hay que hacer notar que esta aproximación representa una analogía geminal a la aproximación Hartree-Fock para espin orbitales con la restricción (ii), que impone que los geminales sean singuletes. Esta restricción realmente no es necesaria en el caso general porque se pueden usar singuletes y tripletes en la expansión natural de los geminales y proyectar (o acoplar los espines) al 'S. Se adopta esta forma sólo por simplicidad.

También hay que señalar que los términos que se desprecian en esta aproximación, son conceptualmente análogos a los términos de agregados al estado de referencia HF en un cálculo de superposición de configuraciones .De esta manera, el problema se reduce al caso A, donde las dos funciones APG involucradas en los elementos matriciales son iguales. Por ende, de las expresiones (4.17), los únicos elementos matriciales que han de calcularse, están dados por

$$H = H_{11} = \langle \Phi^{\{2N\}} | \sum_{\mu<\nu} H_R(\mu,\nu) | \Phi^{\{2N\}} \rangle$$
$$S = S_{11} = \langle \Phi^{\{2N\}} | \Phi^{\{2N\}} \rangle \qquad (4.19)$$

Así, la expresión de la energía en (4.16) se simplifica

$$E = H/S \tag{4.20}$$

Para encontrar la forma explícita de esta ecuación se han de evaluar H y S, ecuaciones (4.19), de acuerdo a (4.2) y a algunas consideraciones importantes que habremos de mencionar a lo largo del siguiente análisis.

En el primer caso

$$H = \langle A(S_{2N}) \prod_{\alpha}^{N} \Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha) \Big| \sum_{\mu<\nu}^{2N} H_R(\mu,\nu) \Big| A(S_{2N}) \prod_{\alpha}^{2N} \Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha) \rangle \tag{4.21}$$

A partir de los resultados del apendice I.D sabemos que $A(S_{2N})$ es hermítico y está relacionado a un operador de proyección. Así

$$A(S_{2N})^{\dagger} = A(S_{2N})$$

$$A(S_{2N})^{2} = \sqrt{(2N)!}\, A(S_{2N}) \tag{4.22}$$

Por otra parte $\hat{H}$ es un operador simétrico en las coordenadas, ecuaciones (4.13) y (4.15), por tanto conmuta con cada permutación y así, con la suma de las permutaciones, esto és

$$[\hat{H}, A(S_2)] = 0 \tag{4.23}$$

Aplicando la regla de la transposición en (4.21) y los resultados anteriores, obtenemos

$$H = (2N)! \langle \prod_{\alpha}^{N} \Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha) \Big| \sum_{\mu<\nu}^{2N} H_R(\mu,\nu) \Big| A(S_{2N}) \prod_{\alpha}^{N} \Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha) \rangle \tag{4.24}$$

y de la definición de $A(S_2)$, resulta

$$H = \sqrt{2^N} \langle \prod_{\alpha}^{N} \Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha) \Big| \sum_{\mu<\nu}^{2N} H_R(\mu,\nu) \Big| \sum_{r}^{f} (-)^{P(L)} L_r A^{\{2^N\}} \prod_{\alpha}^{N} \Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha) \rangle \tag{4.25}$$

Del Apendice I.D, podemos comprender la acción del antisimetrizador parcial $A^{\{2^N\}}$ sobre el producto de geminales

$$A^{\{2^N\}} \prod_{\mu}^{N} \Lambda_{\mu}(2\mu-1,2\mu) = \sqrt{2^N} \prod_{\mu}^{N} \Lambda_{\mu}(2\mu-1,2\mu) \tag{4.26}$$

Con lo cual obtenemos para H la siguiente expresión

$$H = 2^N \langle \prod_{\alpha}^{N} \Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha) \Big| \sum_{\mu<\nu}^{2N} H_R(\mu,\nu) \Big| \sum_{r}^{f} (-)^{P(L)} L_r \prod_{\alpha}^{2N} \Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha) \rangle \tag{4.27}$$

Similarmente podemos encontrar para el traslape que

$$S = 2^N \langle \prod_{\alpha}^{N} \Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha) \Big| \sum_{r}^{f} (-)^{P(L)} L_r \prod_{\alpha}^{N} \Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha) \rangle \tag{4.28}$$

Con el fin de obtener ecuaciones explicitas para H y S, es necesario considerar varios casos tanto para el Hamiltoniano como para los generadores de coconjuntos izquierdos. En el caso de H podemos encontrar contribuciones de dos tipos: De operadores que actúan intrageminalmente

$$H_R(2\mu-1,2\mu) \tag{4.29}$$

y de operadores que actúan intergeminalmente

$$H_R(2\mu-1,2\nu-1),\ H_R(2\mu-1,2\nu),\ H_R(2\mu,2\nu-1),\ H_R(2\mu,2\nu) \qquad (4.30)$$

Siendo posible entonces, dividir el Hamiltoniano (4.13) de acuerdo a las contribuciones (4.29) y (4.30), es decir

$$H = \sum_{\mu} H_R(2\mu-1,2\mu) + \sum_{\mu<\nu}[H_R(2\mu-1,2\nu-1) + H_R(2\mu-1,2\nu) + H_R(2\mu,2\nu-1) + H_R(2\mu,2\nu)] \qquad (4.31)$$

En el caso de los generadores de coconjuntos izquierdos, podemos clasificar las contribuciones de acuerdo a su estructura cíclica (ρ). El espacio vectorial producto que caracteriza a nuestro sistema de 2N electrones, representado por

$$V\{\gamma\} = V\{2^N\} : \{|\{2^N\};j> ,\ j = 1 \text{ a } f^{\{2^N\}}\} \qquad (4.32)$$

puede construirse considerando sistematicamente cada tipo de generador de coconjuntos de acuerdo a su estructura cíclica, es decir

$$\begin{aligned}
&(\rho) = (1^{2N}) && ; \text{ Identidad}\\
&(\rho) = (2,1^{2N-2}) && ; \text{ transposiciones sencillas}\\
&(\rho) = (2^2,1^{2N-4}) && ; \text{ transposiciones dobles}\\
&(\rho) = (2^3,1^{2N-6}) && ; \text{ transposiciones triples}\\
&\quad \text{etc.}\\
&(\rho) = (3,1^{2N-3}) && ; \text{ permutaciones triples}\\
&(\rho) = (3^2,1^{2N-6}) && ; \text{ dobles permutaciones triples}\\
&\quad \text{etc.}
\end{aligned} \qquad (4.33)$$

Por tanto, en el desarrollo de las ecuaciones para H y S, es conveniente hacer un análisis acorde a las contribuciones (4.29) y (4.30) para el Hamiltoniano, y (4.33) para los generadores de coconjuntos.

1. Ecuación para H

Denotaremos las contribuciones a H como $H(L_r)$, que al final debieran sumarse, es decir

$$H/2^N = H(L_1) + H(L_2) + \text{etc.} \qquad (4.34)$$

en donde podemos clasificar los generadores de coconjuntos de acuerdo a sus simbolos de Yamanouchi (Apendice I.D).

a) $(\rho) = (1^{2N})$; $r = (\rho)$; $L_{(r)} = I$; $p(L_r) = \text{par}$

De (4.27) y (4.30) tenemos

$$H(L_{(r)}) = <\prod_{\alpha}\Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha)|\sum_{\mu}H_R(2\mu-1,2\mu)|\prod_{\alpha}\Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha)>$$

$$+ <\prod_{\alpha}\Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha)|\sum_{\mu<\nu}[H_R(2\mu-1,2\nu-1) + H_R(2\mu-1,2\nu)$$

$$+ H_R(2\mu,2\nu-1) + H_R(2\mu,2\nu)]\prod_{\alpha}\Lambda_{\alpha}(2\alpha-1,2\alpha)>$$

$$= \langle \prod_{\alpha} \Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) | \prod_{\alpha} \Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) \rangle \sum_{\mu} \langle \Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu) | H_R | \Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu) \rangle$$

$$+ \langle \prod_{\alpha} \Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) | \prod_{\alpha} \Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) \rangle \sum_{\mu<\nu} \langle \Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu) |$$

$$x[H_R(2\mu-1,2\nu-1) + H_R(2\mu-1,2\nu) + H_R(2\mu,2\nu-1) + H_R(2\mu,2\nu)]$$

$$x \; |\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\rangle$$

$$= \sum_{\mu} \varepsilon_\mu + \sum_{\mu<\nu} \langle \Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu) | H_R(2\mu-1,2\nu-1) + H_R(2\mu-1,2\nu)$$

$$+ H_R(2\mu,2\nu-1) + H_R(2\mu,2\nu) | \Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu) \rangle \qquad (4.35)$$

en donde ε_μ es eigenvalor de H_R, ecuación (4.10). Para simplificar (4.35), es necesario usar la expansión natural y las ortogonalidades orbitales, ecuaciones (4.6) a (4.8); el desarrollo algebráico es directo y no he creido oportuno incluirlo en esta sección.

b) $(\rho) = (2,1^{2N-2})$; $r = (\sigma\rho)$; $L_{(\sigma\rho)}$: {(2ρ-1,2σ-1), (2ρ-1,2σ), (2ρ,2σ-1), (2ρ,2σ)}; $p(L_{(\sigma\rho)}) =$ impar

En algunos casos será conveniente usar coordenadas patrón en el desarrollo de las ecuaciones. Por ejemplo, en este caso $\rho = 1$ y $\sigma = 2$, entonces $L_{(21)}$: {(13), (14), (23), (24)}.

$$H(L_{(\sigma\rho)}) = - \langle \prod_{\alpha} \Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) | \sum_{\mu} H_R(2\mu-1,2\mu) | \sum_{\rho<\sigma} L_{(\sigma\rho)} \prod_{\alpha} \Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) \rangle$$

$$- \langle \prod_{\alpha} \Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) | \sum_{\mu<\nu} [H_R(2\mu-1,2\nu-1) + H_R(2\mu-1,2\nu)$$

$$+ H_R(2\mu,2\nu-1) + H_R(2\mu,2\nu)] | \sum_{\rho<\sigma} L_{(\sigma\rho)} \prod_{\alpha} \Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) \rangle \qquad (4.36)$$

Debido a la necesidad de hacer algunas consideraciones especiales para cada tipo de operador en (4.36), analizaremos cada caso por separado:

Para operadores intrageminales, existen tres casos a considerar

i) $\mu \neq \rho, \sigma$

$$-\sum_{\rho<\sigma} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma) | (2\rho-1,2\sigma-1) + (2\rho-1,2\sigma)$$

$$+ (2\rho,2\sigma-1) + (2\rho,2\sigma) | \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma) \rangle$$

$$x \sum_{\mu} \langle \Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu) | H_R(2\mu-1,2\mu) | \Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu) \rangle$$

Usando variables patrón $\rho = 1$, $\sigma = 2$, obtenemos

$$- \sum_{\rho<\sigma} \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4) | (13) + (14) + (23) + (24) | \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4) \rangle \sum_{\mu} \varepsilon_\mu$$

$$= -\sum_{\rho<\sigma} \{ \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4) | \Lambda_\rho(3,2)\Lambda_\sigma(1,4) \rangle + \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4) | \Lambda_\rho(4,2)\Lambda_\sigma(3,1) \rangle$$

$$+ \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4) | \Lambda_\rho(1,3)\Lambda_\sigma(2,4) \rangle + \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4) | \Lambda_\rho(1,4)\Lambda_\sigma(3,2) \rangle \}$$

$$x \sum_{\mu} \varepsilon_\mu \qquad (4.37)$$

Podemos mostrar fácilmente que las integrales entre llaves son iguales, usando elementos del grupo de invariancia. Como sólo tenemos involucrados dos geminales, podemos usar $G^{\{2^2\}}_{\iota} \varepsilon\ G^{\{2^2\}}$. Por ejemplo, para la segunda integral aplicamos (34)

$$(34)\ \langle\Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)|\Lambda_\rho(4,2)\Lambda_\sigma(3,1)\rangle$$

$$= \langle\Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(4,3)|\Lambda_\rho(3,2)\Lambda_\sigma(4,1)\rangle$$

como los geminales son antisimétricos tenemos que

$$= \langle\Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)|\Lambda_\rho(3,2)\Lambda_\sigma(1,4)\rangle$$

que corresponde a la primera integral. De la misma forma, obtenemos la primera integral usando las permutaciones (12) y (12)(34) para la tercera y cuarta integrales, respectivamente. De esta manera, de (4.37) y en el sistema general de variables, obtenemos

$$-4\sum_{\rho<\sigma}\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)\rangle\sum_{\mu}\varepsilon_\mu \quad (4.38)$$

ii) $\mu = \rho$

$$-\sum_{\rho<\sigma}\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|H_R(2\rho-1,2\rho)|(2\rho-1,2\sigma-1) + (2\rho-1,2\sigma)$$
$$+ (2\rho,2\sigma-1) + (2\rho,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\rangle$$

Usando la regla de la transposición obtenemos directamente

$$-\sum_{\rho<\sigma}\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|(2\rho-1,2\sigma-1) + (2\rho-1,2\sigma)$$
$$+ (2\rho,2\sigma-1) + (2\rho,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\rho-1,2\sigma)\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)\rangle\ \varepsilon_\rho$$

Esta ecuación es similar a la del inciso anterior, por lo cual usamos el mismo procedimiento

$$-4\sum_{\rho<\sigma}\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)\rangle\varepsilon_\rho \quad (4.39)$$

iii) $\mu = \sigma$

$$-\sum_{\rho<\sigma}\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|H_R(2\sigma-1,2\sigma)|(2\rho-1,2\sigma-1) + (2\rho-1,2\sigma)$$
$$+ (2\rho,2\sigma-1) + (2\rho,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\rangle$$

Procediendo como en el inciso anterior, obtenemos

$$-4\sum_{\rho<\sigma}\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)\rangle\ \varepsilon_\sigma \quad (4.40)$$

En el caso de operadores intergeminales, existen seis casos a considerar:

i) $(\rho,\sigma) \neq (\mu,\nu)$

$$-\sum_{\rho<\sigma}\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|(2\rho-1,2\sigma-1) + (2\rho-1,2\sigma)$$

$$+ (2\rho,2\sigma\text{-}1) + (2\rho,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\rho\text{-}1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma\text{-}1,2\sigma)>$$

$$x\sum_{\mu<\nu}<\Lambda_\mu(2\mu\text{-}1,2\mu)\Lambda_\nu(2\nu\text{-}1,2\nu)|H_R(2\mu\text{-}1,2\nu\text{-}1) + H_R(2\mu\text{-}1,2\nu)$$

$$+ H_R(2\mu,2\nu\text{-}1) + H_R(2\mu,2\nu)|\Lambda_\mu(2\mu\text{-}1,2\mu)\Lambda_\nu(2\nu\text{-}1,2\nu)> \qquad (4.41)$$

El factor que depende de ρ y σ es igual al primer factor en (4.37), por tanto los 4 términos resultantes de las transposiciones en (4.41) son iguales, de esta forma obtenemos

$$-4\sum_{\rho<\sigma}<\Lambda_\rho(2\rho\text{-}1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma\text{-}1,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\sigma\text{-}1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\rho\text{-}1,2\sigma)>$$

$$x\sum_{\mu<\nu}<\Lambda_\mu(2\mu\text{-}1,2\mu)\Lambda_\nu(2\nu\text{-}1,2\nu)|H_R(2\mu\text{-}1,2\nu\text{-}1) + H_R(2\mu\text{-}1,2\nu)$$

$$+ H_R(2\mu,2\nu\text{-}1) + H_R(2\mu,2\nu)|\Lambda_\mu(2\mu\text{-}1,2\mu)\Lambda_\nu(2\nu\text{-}1,2\nu)> \qquad (4.42)$$

ya que el conjunto $G_i^{\{2^2\}}$ no afecta los términos dependientes de μ y ν.

ii) $\mu = \rho$, $\nu = \sigma$

$$-\sum_{\rho<\sigma}<\Lambda_\rho(2\rho\text{-}1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma\text{-}1,2\sigma)|H_R(2\rho\text{-}1,2\sigma\text{-}1) + H_R(2\rho\text{-}1,2\sigma)$$

$$+ H_R(2\rho,2\sigma\text{-}1) + H_R(2\rho,2\sigma)|[(2\rho\text{-}1,2\sigma\text{-}1) + (2\rho\text{-}1,2\sigma)$$

$$+ (2\rho,2\sigma\text{-}1) + (2\rho,2\sigma)]\Lambda_\rho(2\rho\text{-}1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma\text{-}1,2\sigma)> \qquad (4.43)$$

Podemos simplificar este resultado por medio de $G_i^{\{2^2\}}$ como en casos anteriores, debido a que el conjunto de operadores intergeminales en (4.43) no cambia con $G_i^{\{2^2\}}$, esto es

$$G_i^{\{2^2\}}H_R(\rho,\sigma) = H_R(\rho,\sigma) \; ; \; G_i^{\{2^2\}} \in G^{\{2^2\}}$$

en donde $H_R(\rho,\sigma) = H_R(2\rho\text{-}1,2\sigma\text{-}1) + H_R(2\rho\text{-}1,2\sigma) + \text{etc.}$. Por ejemplo, usando las variables patrón $\rho = 1$ y $\sigma = 2$ en el caso $G_i^{\{2^4\}} = (12)(34)$, tenemos

$$(12)(34)[H_R(1,3) + H_R(1,4) + H_R(2,3) + H_R(2,4)]$$

$$= H_R(2,4) + H_R(2,3) + H_R(1,4) + H_R(1,3)$$

Así, de (4.43) obtenemos

$$-4\sum_{\rho<\sigma}<\Lambda_\rho(2\rho\text{-}1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma\text{-}1,2\sigma)|H_R(2\rho\text{-}1,2\sigma\text{-}1) + H_R(2\rho\text{-}1,2\sigma)$$

$$+ H_R(2\rho,2\sigma\text{-}1) + H_R(2\rho,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\sigma\text{-}1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\rho\text{-}1,2\sigma)>$$

Además, los kets $|\Lambda_\rho(2\sigma\text{-}1,2\rho)>$ y $|\Lambda_\sigma(2\rho\text{-}1,2\sigma)>$, son eigenfunciones de los operadores $H_R(2\rho,2\sigma\text{-}1)$ y $H_R(2\rho\text{-}1,2\sigma)$ respectivamente, de donde obtenemos finalmente

$$-4\sum_{\rho<\sigma}{}'<\Lambda_\rho(2\rho\text{-}1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma\text{-}1,2\sigma)|\ \varepsilon_\rho + \varepsilon_\sigma + H_R(2\rho\text{-}1,2\sigma\text{-}1) + H_R(2\rho,2\sigma)$$

$$x\ |\Lambda_\rho(2\sigma\text{-}1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\rho\text{-}1,2\sigma)> \qquad (4.44)$$

iii) $\mu = \rho$; como $\rho<\sigma$ y $\mu<\nu$, tenemos dos casos $\sigma<\nu$ y $\nu<\sigma$

$$-\sum_{\rho<\sigma<\nu} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\,|H_R(2\rho-1,2\nu-1) + H_R(2\rho-1,2\nu)$$
$$+ H_R(2\rho,2\nu-1) + H_R(2\rho,2\nu)|[(2\rho-1,2\sigma-1) + (2\rho-1,2\sigma)$$
$$+ (2\rho,2\sigma-1) + (2\rho,2\sigma)]\,\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\rangle$$

$$-\sum_{\rho<\nu<\sigma} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,|H_R(2\rho-1,2\nu-1) + H_R(2\rho-1,2\nu)$$
$$+ H_R(2\rho,2\nu-1) + H_R(2\rho,2\nu)|[(2\rho-1,2\sigma-1) + (2\rho-1,2\sigma)$$
$$+ (2\rho,2\sigma-1) + (2\rho,2\sigma)\,]\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\rangle \qquad (4.45)$$

El factor es el mismo en las dos sumas, ya que las variables de integración son mudas, por tanto desarrollaremos sólo una de ellas. Este caso es similar al anterior, ecuación (4.43), ya que las transposiciones sólo involucran coordenadas ρ , σ . Así que podemos usar $G_i^{\{2^2\}}$ para simplificar (4.45), debido a que este conjunto no afecta $H_R(\rho,\nu)$, es decir

$$G_i^{\{2^2\}} H_R(\rho,\nu) = H_R(\rho,\nu) \; ; \quad G_i^{\{2^2\}} \in G^{\{2^2\}}$$

donde $H_R(\rho,\nu) = H_R(2\rho-1,2\nu-1) + H_R(2\rho-1,2\nu) + \text{etc.}$. Por ejemplo, usando variables patrón en el caso de $G_i^{\{2^2\}} = (2\rho-1,2\rho)(2\sigma-1,2\sigma)$, tenemos

$$(12)(34)[H_R(1,5) + H_R(1,6) + H_R(2,5) + H_R(2,6)]$$
$$= H_R(2,5) + H_R(2,6) + H_R(1,5) + H_R(1,6)$$

De esta manera, los 4 términos resultantes de las transposiciones en cada suma de (4.45) son iguales

$$-4\{\sum_{\rho<\sigma<\nu} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)|\,H_R(2\rho-1,2\nu-1) + H_R(2\rho-1,2\nu)$$
$$+ H_R(2\rho,2\nu-1) + H_R(2\rho,2\nu)\,|\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\rangle$$
$$+\sum_{\rho<\nu<\sigma} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|\,H_R(2\rho-1,2\nu-1) + H_R(2\rho-1,2\nu)$$
$$+ H_R(2\rho,2\nu-1) + H_R(2\rho,2\nu)\,|\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)\rangle\} \qquad (4.46)$$

iv) $\mu = \sigma$

$$-\sum_{\rho<\sigma<\nu} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\,|H_R(2\sigma-1,2\nu-1) + H_R(2\sigma-1,2\nu)$$
$$+ H_R(2\sigma,2\nu-1) + H_R(2\sigma,2\nu)|[(2\rho-1,2\sigma-1) + (2\rho-1,2\sigma)$$
$$+ (2\rho,2\sigma-1) + (2\rho,2\sigma)\,]\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\rangle \qquad (4.47)$$

Para simplificar este resultado, podemos usar los mismos argumentos del caso anterior. De esta manera obtenemos

$$-4\sum_{\rho<\sigma<\nu} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\,|H_R(2\sigma-1,2\nu-1) + H_R(2\sigma-1,2\nu)$$

$$+ H_R(2\sigma,2\nu-1) + H_R(2\sigma,2\nu)\,|\,\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)\,\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)> \tag{4.48}$$

v) $\nu = \rho$

$$-\sum_{\mu<\sigma} <\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\,\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,|H_R(2\mu-1,2\rho-1) + H_R(2\mu-1,2\rho)$$
$$+ H_R(2\mu,2\rho-1) + H_R(2\mu,2\rho)|[(2\rho-1,2\sigma-1) + (2\rho-1,2\sigma)$$
$$+ (2\rho,2\sigma-1) + (2\rho,2\sigma)]\,\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\,\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)>$$

Este resultado es igual al caso $\mu = \rho$, por lo cual aplicamos las mismas ideas para obtener

$$-4\sum_{\mu<\sigma} <\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\,\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,|H_R(2\mu-1,2\rho-1) + H_R(2\mu-1,2\rho)$$
$$+ H_R(2\mu,2\rho-1) + H_R(2\mu,2\rho)\,|\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\,\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)> \tag{4.49}$$

vi) $\nu = \sigma$; como $\mu<\nu$ y $\rho<\sigma$ hay 2 casos: $\mu<\rho$ y $\rho<\mu$

$$-\sum_{\mu<\sigma} <\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\,\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,|H_R(2\mu-1,2\sigma-1) + H_R(2\mu-1,2\sigma)$$
$$+ H_R(2\mu,2\sigma-1) + H_R(2\mu,2\sigma)|[(2\rho-1,2\sigma-1) + (2\rho-1,2\sigma)$$
$$+ (2\rho,2\sigma-1) + (2\rho,2\sigma)]\,\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\,\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)>$$
$$-\sum_{\rho<\mu<\sigma} <\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\,\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\,\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,|H_R(2\mu-1,2\sigma-1) + H_R(2\mu-1,2\sigma)$$
$$+ H_R(2\mu,2\sigma-1) + H_R(2\mu,2\sigma)|[(2\rho-1,2\sigma-1) + (2\rho-1,2\sigma)$$
$$+ (2\rho,2\sigma-1) + (2\rho,2\sigma)]\,\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\,\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\,\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)>$$

Aplicando las ideas del tercer inciso, obtenemos

$$-4\{\sum_{\mu<\sigma} <\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\,\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,|H\,(2\mu-1,2\sigma-1) + H\,(2\mu-1,2\sigma)$$
$$+ H\,(2\mu,2\sigma-1) + H\,(2\mu,2\sigma)|\,\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\,\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)>$$
$$+\sum_{\rho<\mu<\sigma} <\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\,\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\,\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,|H_R(2\mu-1,2\sigma-1) + H_R(2\mu-1,2\sigma)$$
$$+ H_R(2\mu,2\sigma-1) + H_R(2\mu,2\sigma)|\,\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)\,\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\,\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)>\} \tag{4.50}$$

c) $(\rho) = (2^2, 1^{2N-4})$; $r = \{(\sigma\sigma\rho\rho),\ (\kappa\kappa\sigma\sigma\rho\rho),\ (\lambda\lambda\kappa\kappa\sigma\sigma\rho\rho)\}$;

$L_r = \{L_{(\sigma\sigma\rho\rho)},\ L_{(\kappa\kappa\sigma\sigma\rho\rho)},\ L_{(\lambda\lambda\kappa\kappa\sigma\sigma\rho\rho)}\}$; $p(L_r) = par$

$$H(L_r) = <\overline{\prod_\alpha}\,\Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha)|\sum_\mu H_R(2\mu-1,2\mu)\,|\sum_r L_r\,\overline{\prod_\alpha}\,\Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha)>$$
$$+ <\overline{\prod_\alpha}\,\Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha)|\sum_{\mu<\nu}[\,H_R(2\mu-1,2\nu-1) + H_R(2\mu-1,2\nu)$$
$$+ H_R(2\mu,2\nu-1) + H_R(2\mu,2\nu)\,]|\sum_r L_r\,\overline{\prod_\alpha}\,\Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha)> \tag{4.51}$$

en donde

$$\sum_r L_r = \sum_{e\le\sigma} L_{(\sigma\sigma ee)} + \sum_{e\le\sigma\le\kappa} L_{(\kappa\kappa\sigma\sigma ee)} + \sum_{e\le\sigma\le\kappa\le\lambda} L_{(\lambda\lambda\kappa\kappa\sigma\sigma ee)}$$

$$= \sum_{e\le\sigma} (2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\sigma)$$

$$+ \sum_{e\le\sigma\le\kappa} [(2\rho-1,2\sigma-1)(2\sigma,2\kappa) + (2\sigma-1,2\kappa-1)(2\rho,2\sigma) + (2\rho-1,2\kappa-1)(2\rho,2\sigma)$$
$$+ (2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\kappa) + (2\rho-1,2\kappa-1)(2\sigma,2\kappa) + (2\sigma-1,2\kappa-1)(2\rho,2\kappa)]$$

$$+ \sum_{e\le\sigma\le\kappa\le\lambda} [(2\rho-1,2\sigma-1)(2\kappa,2\lambda) + (2\kappa-1,2\lambda-1)(2\rho,2\sigma) + (2\rho-1,2\kappa-1)(2\sigma,2\lambda)$$
$$+ (2\sigma-1,2\lambda-1)(2\rho,2\kappa) + (2\rho-1,2\lambda-1)(2\sigma,2\kappa) + (2\sigma-1,2\kappa-1)(2\rho,2\lambda)] \qquad (4.52)$$

Como en el caso de las transposiciones sencillas, consideraremos las contribuciones de cada operador por separado. Además, como puede observarse de (4.52), existen varios tipos de generadores de coconjuntos que tambien analizaremos por separado. De (4.49) y (4.52), tenemos:

Operadores Intrageminales

r = (σσρρ); existen tres casos

i) $\mu \neq \rho, \sigma$

$$\sum_{e\le\sigma} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|(2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\rangle$$
$$\times \sum_\mu \langle \Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu-1)|H_R(2\mu-1,2\mu)|\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\rangle$$
$$= \sum_{e\le\sigma} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\rho)\rangle \sum_\mu \varepsilon_\mu$$
$$= 0 \text{ , por la condición de ortonormalidad (4.5).}$$

ii) $\mu = \rho$

$$\sum_{e\le\sigma} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|H_R(2\rho-1,2\rho)|(2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\sigma)$$
$$\times \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\rangle$$
$$= \sum_{e\le\sigma} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)|H_R(2\rho-1,2\rho)|\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\rho)\rangle\langle\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\sigma)\rangle$$
$$= 0$$

iii) $\mu = \sigma$

$$\sum_{e\le\sigma} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|H_R(2\sigma-1,2\sigma)|(2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\sigma)$$
$$\times \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\rangle$$
$$= \sum_{e\le\sigma} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)|\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\rho)\rangle\langle\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|H_R(2\sigma-1,2\sigma)|\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\sigma)\rangle$$
$$= 0$$

r = (κκσσρρ); existen cuatro casos

i) $\mu \neq \rho, \sigma, \kappa$

$$\sum_{\rho<\sigma<\kappa} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa) \,|\, [(2\rho-1,2\sigma-1)(2\sigma,2\kappa) + (2\sigma-1,2\kappa-1)(2\rho,2\sigma) + (2\rho-1,2\kappa-1)(2\rho,2\sigma) + (2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\kappa) + (2\rho-1,2\kappa-1)(2\sigma,2\kappa) + (2\sigma-1,2\kappa-1)(2\rho,2\kappa)] \,|\, \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma) \times \Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\rangle \sum_\mu \langle \Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu) \,|\, H_R(2\mu-1,2\mu) \,|\, \Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\rangle$$

Usando variables patrón $\rho = 1$, $\sigma = 2$, $\kappa = 3$, tenemos

$$\sum_{\rho<\sigma<\kappa} \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6) \,|\, (13)(46) + (35)(24) + (15)(24) + (13)(26) + (15)(46) + (35)(26) \,|\, \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6)\rangle \sum_\mu \varepsilon_\mu$$

$$= \sum_{\rho<\sigma<\kappa} \{ \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6) \,|\, \Lambda_\rho(3,2)\Lambda_\sigma(1,6)\Lambda_\kappa(5,4)\rangle + \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6) \,|\, \Lambda_\rho(1,4)\Lambda_\sigma(5,2)\Lambda_\kappa(3,6)\rangle + \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6) \,|\, \Lambda_\rho(5,4)\Lambda_\sigma(3,2)\Lambda_\kappa(1,6)\rangle + \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6) \,|\, \Lambda_\rho(3,6)\Lambda_\sigma(1,4)\Lambda_\kappa(5,2)\rangle + \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6) \,|\, \Lambda_\rho(5,2)\Lambda_\sigma(3,6)\Lambda_\kappa(1,4)\rangle + \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6) \,|\, \Lambda_\rho(1,6)\Lambda_\sigma(5,4)\Lambda_\kappa(3,2)\rangle \} \sum_\mu \varepsilon_\mu \qquad (4.53)$$

Se puede mostrar que las integrales 1ª y 2ª, 3ª y 4ª, 5ª y 6ª son iguales, usando elementos del grupo de invariancia. Debido a que tenemos involucrados 3 geminales, podemos usar $G_i^{\{z^3\}} \varepsilon\, G^{\{z^3\}}$. Por ejemplo, para la segunda integral usamos $G_i^{\{z^3\}} = (12)(34)(56)$

$$(12)(34)(56)\langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6) \,|\, \Lambda_\rho(1,4)\Lambda_\sigma(5,2)\Lambda_\kappa(3,6)\rangle = \langle \Lambda_\rho(2,1)\Lambda_\sigma(4,3)\Lambda_\kappa(6,5) \,|\, \Lambda_\rho(2,3)\Lambda_\sigma(6,1)\Lambda_\kappa(4,5)\rangle$$

y como los geminales son antisimétricos, tenemos

$$= \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6) \,|\, \Lambda_\rho(3,2)\Lambda_\sigma(1,6)\Lambda_\kappa(5,4)\rangle$$

expresión que corresponde a la primera integral en (4.53). De la misma forma usando el mismo $G_i^{\{z^3\}}$ para las demás integrales, obtenemos en el sistema general de variables

$$2\sum_{\rho<\sigma<\kappa} \{ \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa) \,|\, \Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\kappa)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\sigma)\rangle + \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa) \,|\, \Lambda_\rho(2\kappa-1,2\sigma)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\rho)\Lambda_\kappa(2\rho-1,2\kappa)\rangle + \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa) \,|\, \Lambda_\rho(2\kappa-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\kappa)\Lambda_\kappa(2\rho-1,2\sigma)\rangle \} \times \sum \varepsilon_\mu \qquad (4.54)$$

Los casos restantes son muy similares, por lo cual serán tratados en conjunto.

ii) $\mu = \rho$, $\mu = \sigma$, $\mu = \kappa$.

$$\sum_{\rho\sigma\kappa} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa) | H_R(2\rho-1,2\rho) + H_R(2\sigma-1,2\sigma)$$
$$+ H_R(2\kappa-1,2\kappa) | L_r \quad \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\rangle$$

Usando la regla de la transposición, tenemos

$$\sum_{\rho\sigma\kappa} (\varepsilon_\rho + \varepsilon_\sigma + \varepsilon_\kappa)\langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa) | L_r \quad \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)$$
$$\times \Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\rangle$$

en donde la integral, es igual a la del caso anterior, por tanto

$$2\sum_{\rho\sigma\kappa} \{\langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa) | \Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\kappa)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\sigma)\rangle$$
$$+\langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa) | \Lambda_\rho(2\kappa-1,2\sigma)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\rho)\Lambda_\kappa(2\rho-1,2\kappa)\rangle$$
$$+\langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa) | \Lambda_\rho(2\kappa-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\kappa)\Lambda_\kappa(2\rho-1,2\sigma)\rangle$$
$$\times (\varepsilon_\rho + \varepsilon_\sigma + \varepsilon_\kappa) \qquad (4.55)$$

r = ($\lambda\lambda\kappa\kappa\sigma\sigma\rho\rho$); existen cinco casos

i) $\mu \neq \rho, \sigma, \kappa, \lambda$

$$\sum_{\rho\sigma\kappa\lambda} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\lambda) | L_r \quad \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)$$
$$\times \Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\lambda)\rangle \sum_\mu \langle \Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu) | H_R(2\mu-1,2\mu)$$
$$\times \Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\rangle$$

Usando variables patrón $\rho = 1$; $\sigma = 2$, $\kappa = 3$, $\lambda = 4$, obtenemos

$$\sum_{\rho\sigma\kappa\lambda} \langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6)\Lambda_\lambda(7,8) | (13)(68) + (57)(24) + (15)(48)$$
$$+ (37)(26) + (17)(46) + (35)(28) | \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6)\Lambda_\lambda(7,8)\rangle \sum_\mu \varepsilon_\mu$$
$$= \sum_{\rho\sigma\kappa\lambda} \{\langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6)\Lambda_\lambda(7,8) | \Lambda_\rho(3,2)\Lambda_\sigma(1,4)\Lambda_\kappa(5,8)\Lambda_\lambda(7,6)\rangle$$
$$+\langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6)\Lambda_\lambda(7,8) | \Lambda_\rho(1,4)\Lambda_\sigma(3,2)\Lambda_\kappa(7,6)\Lambda_\lambda(5,8)\rangle$$
$$+\langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6)\Lambda_\lambda(7,8) | \Lambda_\rho(5,2)\Lambda_\sigma(3,8)\Lambda_\kappa(1,6)\Lambda_\lambda(7,4)\rangle$$
$$+\langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6)\Lambda_\lambda(7,8) | \Lambda_\rho(1,6)\Lambda_\sigma(7,4)\Lambda_\kappa(5,2)\Lambda_\lambda(3,8)\rangle$$
$$+\langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6)\Lambda_\lambda(7,8) | \Lambda_\rho(7,2)\Lambda_\sigma(3,6)\Lambda_\kappa(5,4)\Lambda_\lambda(1,8)\rangle$$
$$+\langle \Lambda_\rho(1,2)\Lambda_\sigma(3,4)\Lambda_\kappa(5,6)\Lambda_\lambda(7,8) | \Lambda_\rho(1,8)\Lambda_\sigma(5,4)\Lambda_\kappa(3,6)\Lambda_\lambda(7,2)\rangle\}$$
$$\times \sum_\mu \varepsilon_\mu \qquad (4.56)$$

Como en casos anteriores, podemos hacer uso de elementos del grupo invariancia (ahora $G_i^{\{2^4\}} \in G^{\{2^4\}}$ debido a que hay 4 geminales

involucrados) para mostrar que la 1ª y 2ª integrales son iguales, así como tambien, la 3ª-4ª y las dos últimas. Para ello, usamos $G_i^{\{2^4\}} = (12)(34)(56)(78)$ y procedemos como en ejemplos anteriores. Así, de (4.56) obtenemos

$$2\sum_{\rho\leq\sigma\leq\kappa\leq\lambda}\{\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\lambda)\,|\,\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)$$
$$\times\ \Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\lambda)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\kappa)\rangle + \langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)$$
$$\times\ \Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\lambda)\,|\,\Lambda_\rho(2\kappa-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\lambda)\Lambda_\kappa(2\rho-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\sigma)\rangle$$
$$+\ \langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\lambda)\,|\,\Lambda_\rho(2\lambda-1,2\rho)$$
$$\times\ \Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\kappa)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\sigma)\Lambda_\lambda(2\rho-1,2\lambda)\rangle\}\sum_\mu \varepsilon_\mu \qquad (4.57)$$

Los cuatro casos restantes se tratarán en conjunto por ser muy similares.

ii) $\mu = \rho,\ \mu = \sigma,\ \mu = \kappa,\ \mu = \lambda$

$$\sum_{\rho\leq\sigma\leq\kappa\leq\lambda}\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\lambda)\,|H_R(2\rho-1,2\rho)$$
$$+\ H_R(2\sigma-1,2\sigma) + H_R(2\kappa-1,2\kappa) + H_R(2\lambda-1,2\lambda)\,|\,L_r\quad\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)$$
$$\times\ \Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\lambda)\rangle$$

Usando la regla de la transposición, tenemos

$$\sum_{\rho\leq\sigma\leq\kappa\leq\lambda}(\varepsilon_\rho + \varepsilon_\sigma + \varepsilon_\kappa + \varepsilon_\lambda)\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\lambda)\,|$$
$$\times\ L_r\quad\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\lambda)\rangle$$

La integral, es igual a la del caso anterior por tanto obtenemos

$$2\sum_{\rho\leq\sigma\leq\kappa\leq\lambda}\{\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\lambda)\,|\,\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)$$
$$\times\ \Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\lambda)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\kappa)\rangle + \langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)$$
$$\times\ \Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\lambda)\,|\,\Lambda_\rho(2\kappa-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\lambda)\Lambda_\kappa(2\rho-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\sigma)\rangle$$
$$+\ \langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\kappa)\Lambda_\lambda(2\lambda-1,2\lambda)\,|\,\Lambda_\rho(2\lambda-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\kappa)$$
$$\times\ \Lambda_\kappa(2\kappa-1,2\sigma)\Lambda_\lambda(2\rho-1,2\lambda)\rangle\}(\varepsilon_\rho + \varepsilon_\sigma + \varepsilon_\kappa + \varepsilon_\lambda) \qquad (4.58)$$

Operadores Intergeminales

$r = (\sigma\sigma\rho\rho)$; existen seis casos

i) $(\mu,\nu) \neq (\rho,\sigma)$

$$\sum_{\rho\leq\sigma}\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)|\,(2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\sigma)\,|\,\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\rangle$$
$$\times\sum_{\mu\leq\nu}\langle\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\,|H_R(2\mu-1,2\nu-1) + H_R(2\mu-1,2\nu)$$

$+ H_R(2\mu,2\nu-1) + H_R(2\mu,2\nu)\,|\,\Lambda_\mu(2\mu-1,2\mu)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)>$

$= 0$, debido a que el primer factor de esta ecuación se anula por la condición de ortonormalidad (4.5).

ii) $\mu = \rho,\ \nu = \sigma$

$$\sum_{e<\sigma} <\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,|H_R(2\rho-1,2\sigma-1) + H_R(2\rho-1,2\sigma)$$

$$+ H_R(2\rho,2\sigma-1) + H_R(2\rho,2\sigma)\,|\,(2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\sigma)\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)>$$

$$= \sum_{e<\sigma} <\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,|H_R(2\rho-1,2\sigma-1) + H_R(2\rho-1,2\sigma)$$

$$+ H_R(2\rho,2\sigma-1) + H_R(2\rho,2\sigma)\,|\,\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\rho)> \qquad (4.59)$$

iii) $\mu = \rho$; como $\rho<\sigma$ y $\mu<\nu$, tenemos 2 casos : $\sigma<\nu$ y $\nu<\sigma$

$$\sum_{e<\sigma<\nu} <\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\,|H_R(2\rho-1,2\nu-1)$$

$$+ H_R(2\rho-1,2\nu) + H_R(2\rho,2\nu-1) + H_R(2\rho,2\nu)\,|\,(2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\sigma)$$

$$\times\ \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)>$$

$$+\sum_{e<\nu<\sigma} <\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,|H_R(2\rho-1,2\nu-1)$$

$$+ H_R(2\rho-1,2\nu) + H_R(2\rho,2\nu-1) + H_R(2\rho,2\nu)\,|\,(2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\sigma)$$

$$\times\ \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)>$$

$= 0$, debido a la ortogonalidad entre Λ_σ y Λ_ρ

iv) $\mu = \sigma$

$$\sum_{e<\sigma<\nu} <\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)\,|H_R(2\sigma-1,2\nu)$$

$$+ H_R(2\sigma-1,2\nu) + H_R(2\sigma,2\nu-1) + H_R(2\sigma,2\nu)\,|\,(2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\sigma)$$

$$\times\ \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\Lambda_\nu(2\nu-1,2\nu)>$$

$= 0$, debido a la ortogonalidad entre Λ_ρ y Λ_σ

Los casos siguientes: $\nu = \rho$, $\nu = \sigma$ son iguales a los tratados anteriormente, y tampoco contribuyen.

$r = (\kappa\kappa\sigma\sigma\rho\rho)$; existen diez casos

i) $(\mu,\nu) \neq \rho, \sigma, \kappa$
ii) $\mu = \rho$; hay dos casos: $\nu = \sigma$ y $\nu = \kappa$
iii) $\mu = \sigma$, $\nu = \kappa$
iv) tres casos para los distintos valores de μ : $\mu = \{\rho, \sigma, \kappa\}$
v) tres casos para los distintos valores de ν : $\nu = \{\rho, \sigma, \kappa\}$

$r = (\lambda\lambda\kappa\kappa\sigma\sigma\rho\rho)$; existen quince casos

i) $(\mu,\nu) \neq \rho, \sigma, \kappa, \lambda$
ii) $\mu = \rho$; hay tres casos: $\nu = \{\sigma, \kappa, \lambda\}$
iii) $\mu = \sigma$; hay dos casos: $\nu = \kappa$, $\nu = \lambda$
iv) $\mu = \kappa$, $\nu = \lambda$
v) cuatro casos para los distintos valores de $\mu = \{\rho, \sigma, \kappa, \lambda\}$
vi) cuatro casos para los distintos valores de $\nu = \{\rho, \sigma, \kappa, \lambda\}$

Para todas estas opciones en los índices, sería necesario desarrollar una ecuación partiendo de las ideas expuestas en casos anteriores. Posteriormente, se continuaría el proceso de acuerdo a la clasificación (4.33) hasta que cierta estructura cíclica en los generadores no diera contribución a la energía. Estas ideas tendrían que aplicarse tambien en el desarrollo de la ecuación del traslape (4.28), que presentaremos en la siguiente sección.

La razón por la cual no se ha continuado el desarrollo es clara; resulta inútil tratar de encontrar una expresión general para la energía en vista de que el proceso podría continuar ad infinitum como consecuencia de remover la condición de fuerte ortogonalidad. Por ejemplo, en ecuaciones como (4.38), para dos pares como mínimo, tenemos involucradas integrales dobles entre geminales; en (4.54) para tres pares mínimo, están involucradas integrales triples entre geminales; en (4.57) para cuatro pares como mínimo, están involucradas integrales cuádruples entre geminales; etc. De esta manera, es preciso desarrollar una expresión adecuada a cada caso particular, conforme a las ideas expuestas anteriormente.

2. Ecuación para el traslape

Como en el caso del Hamiltoniano, denotaremos las contribuciones a S, ecuación (4.28), como $S(L_r)$. Así

$$S/2^N = S(L_1) + S(L_2) + \ldots \tag{4.60}$$

a) $(\rho) = (1^{2N})$; $r = (\rho)$; $L_{(\ell)} = I$; $p(L_r) = \text{par}$

$$S(L_{(\ell)}) = \langle \prod_\alpha \Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) | \prod_\alpha \Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) \rangle$$
$$= 1 \tag{4.61}$$

b) $(\rho) = (2,1^{2N-2})$; $r = (\sigma\rho)$; $L_{(\sigma\ell)} = \{(2\rho-1,2\sigma-1), (2\rho-1,2\sigma), (2\rho,2\sigma-1), (2\rho,2\sigma)\}$; $p(L_r) = \text{impar}$

$$S(L_{(\sigma\ell)}) = -\langle \prod_\alpha \Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) | \sum_{\ell<\sigma} L_{(\sigma\ell)} \prod_\alpha \Lambda_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) \rangle$$
$$= -\sum_{\ell<\sigma} \langle \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma) | (2\rho-1,2\sigma-1) + (2\rho-1,2\sigma) + (2\rho,2\sigma-1) + (2\rho,2\sigma) | \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma) \rangle$$

Como en el caso de la ecuación para H, se muestra que las 4 integrales resultantes de las transposiciones, ecuación (4.37),

son iguales. Por lo tanto

$$S(L_{(\sigma\epsilon)}) = -4\sum_{\epsilon<\sigma}\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,|\,\Lambda_\rho(2\sigma-1,2\rho)\,\Lambda_\sigma(2\rho-1,2\sigma)\rangle \tag{4.62}$$

c) $(\rho) = (2^2, 1^{2N-4})$; $r = \{(\sigma\sigma\rho\rho),\ (\kappa\kappa\sigma\sigma\rho\rho),\ (\lambda\lambda\kappa\kappa\sigma\sigma\rho\rho)\}$;

$L = \{L_{(\sigma\sigma\epsilon\epsilon)},\ L_{(\kappa\kappa\sigma\sigma\epsilon\epsilon)},\ L_{(\lambda\lambda\kappa\kappa\sigma\sigma\epsilon\epsilon)}\}$; $p(L_r) = par$

$r = (\sigma\sigma\rho\rho)$

$$S(L_r) = \sum_{\epsilon<\sigma}\langle\Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\,|\,(2\rho-1,2\sigma-1)(2\sigma,2\rho)$$
$$\times\ \Lambda_\rho(2\rho-1,2\rho)\Lambda_\sigma(2\sigma-1,2\sigma)\rangle$$
$$= 0\ , \tag{4.63}$$

debido a la condición de ortonormalidad (4.5). Con esta ecuación, completamos el análisis general para el cálculo de la energía en sistemas de 2N electrones, y contamos con el conjunto de ecuaciones necesario para la aplicación del método a Berilio

V. MODELO APG APLICADO A BERILIO

A. Geminales

1. Orbitales naturales

Suponemos que las funciones $\psi_k(r)$ forman un conjunto completo de orbitales que dependen unicamente de la coordenada unielectrónica espacial r, y que $\alpha(s)$ y $\beta(s)$ son las dos funciones de espin.

Löwdin y Shull mostraron [25], que la función de onda bielectrónica antisimétrica más general que puede construirse por superposición de configuraciones de los espin orbitales $\psi\alpha$ y $\psi\beta$ tiene la forma:

$$\Psi(x_1, x_2) = 1/\sqrt{2} \sum_{k,\ell} A_{k\ell} \det\{\psi_k\alpha ; \psi_\ell\beta\} \qquad (5.1)$$

Esta función tiene $S_z = 0$ y és la suma de un componente singulete y uno triplete. Los dos tripletes que tienen $S_z = +1$ y $S_z = -1$ se construyen similarmente a partir de los pares $\psi_k\alpha$, $\psi_\ell\alpha$ y $\psi_k\beta$, $\psi_\ell\beta$ respectivamente.

Con el objeto de seleccionar el componente singulete de (5.1), aplicamos el operador de proyección $'0 = 1 - 1/2S^2 = 1/2(1 - P_{12}^{\sigma})$ y obtenemos

$$'\Psi(x_1, x_2) = 1/\sqrt{2} \sum_{k,\ell} C_{k\ell} \det\{\psi_k\alpha ; \psi_\ell\beta\} \qquad (5.2)$$

en donde $C_{k\ell} = 1/2(A_{k\ell} + A_{\ell k})$. El singulete se caracteriza entonces por la propiedad de simetría $C_{k\ell} = C_{\ell k}$. Los determinantes de Slater en (5.2) con el factor $1/\sqrt{2}$ forman un conjunto ortonormal, y la función de onda singulete (5.2) estará normalizada sí

$$\sum_{k,\ell} |C_{k\ell}|^2 = 1 \qquad (5.3)$$

Expandiendo los determinantes, la función de onda (5.2) puede escribirse en la forma

$$'\Psi(x_1, x_2) = (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)/\sqrt{2}\,\Psi(r_1, r_2) \qquad (5.4)$$

$$\Psi(r_1, r_2) = \sum_{k,\ell} C_{k\ell} (\psi_k, \psi_\ell) \qquad (5.5)$$

donde (ψ_k, ψ_ℓ) es una abreviatura para el producto simetrizado:

$$(\psi_k, \psi_\ell) = 1/2\,[\psi_k(r_1)\psi_\ell(r_2) + \psi_\ell(r_1)\psi_k(r_2)] \qquad (5.6)$$

La función de onda singuelete puede por tanto factorizarse en una parte puramente de espin y otra puramente espacial. Al usar (5.6), debería observarse que esta cantidad está normalizada para $k = l$, pero para $k \neq l$, la integral de normalización tiene un valor de 1/2.

Los coeficientes $C_{k\ell}$ en la función espacial simétrica (5.5), pueden ser encontrados por medio del principio variacional correspondiente a la ecuación de Schroëdinger, la cual conduce a cierta ecuación secular. La solución numérica se presenta frecuentemente en la siguiente forma

$$\Psi(r_1, r_2) = \sum_{kk} \bar{C}_{kk}\, \psi_k(1)\, \psi_k(2) + \sum_{k<\ell} \bar{C}_{k\ell} [\psi_k(1)\, \psi_\ell(2) + \psi_\ell(1)\, \psi_k(2)]/\sqrt{2} \tag{5.7}$$

con la condición de normalización

$$\sum_k |\bar{C}_{kk}|^2 + \sum_{k<\ell} |\bar{C}_{k\ell}|^2 = 1 , \tag{5.8}$$

y las formulas de conexión

$$C_{kk} = \bar{C}_{kk} , \quad C_{k\ell} = C_{\ell k} = \bar{C}_{k\ell}/2 , \tag{5.9}$$

para la formación de la matriz fundamental C.

Usando la matriz de densidad generalizada de primer orden $\gamma(x_1' \mid x_1)$, definida en (2.9), y las ecuaciones (5.4) y (5.5), obtenemos

$$\gamma(x_1' | x_1) = (\alpha_1' \alpha_1 + \beta_1' \beta_1) \sum_{k,\ell} \psi_k(r_1')\, \psi_\ell(r_1)\, \gamma_{\ell k} \tag{5.10}$$

donde

$$\gamma_{\ell k} = \sum_m C_{\ell m} C^*_{km} , \quad \gamma = C\, C^\dagger \tag{5.11}$$

La matriz γ es por tanto una matriz hermitica, la cual puede llevarse a una forma diagonal n por medio de la transformación unitaria U :

$$U^\dagger \gamma\, U = n \tag{5.12}$$

Los orbitales naturales $\chi(r)$, están entonces definidos por la relación matricial $\chi = \psi\, U$ o

$$\chi_k(r) = \sum_m \psi_m(r) U_{mk} \tag{5.13}$$

y los espin orbitales naturales se representan por las funciones $\chi_k\alpha$ y $\chi_k\beta$. Introduciendo las relaciones $\psi = \chi\, U^\dagger$ y $\psi^* = U\, \chi^*$ en (5.10), obtenemos

$$\gamma(x_1' | x_1) = (\alpha_1' \alpha_1 + \beta_1' \beta_1) \sum_k n_k \chi_k^*(r_1')\, \chi_k(r_1) , \tag{5.14}$$

donde los coeficientes n_k, esto es, los eigenvalores de la matriz γ, pueden interpretarse como los números de ocupación de los orbitales naturales χ_k. Estos satisfacen la relación

$$\sum_k n_k = \mathrm{Tr}(\gamma) = \mathrm{Tr}(C\, C^\dagger) = 1 , \tag{5.15}$$

lo cual corresponde a la condición $\int \gamma(x_1 | x_1) dx_1 = 2$. En la teoría general [2], se mostró que la introducción de los espin orbitales naturales en la función de onda total, conducen a una expansión natural de esta función, la cual se caracteriza por tener la más rápida convergencia de todas las

superposiciones de configuraciones que representan la misma solución.

Considerando el caso de que el Hamiltoniano básico sea hermítico y además real, tal que $H = H^{\dagger} = H^{*}$. Las eigenfunciones pueden representarse en forma real y esto implica que, si el conjunto básico ψ_k se escoge real, los coeficientes $C_{k\ell}$ serán reales tambien. En este caso, la matriz C es hermítica y puede diagonalizarse por medio de una transformación unitaria V, tal que $V^{\dagger}C\,V = c$. Usando (5.11), obtenemos

$$V^{\dagger}\gamma\,V = V^{\dagger}C^{2}V = c^{2} = \text{diagonal} \qquad (5.16)$$

Esto significa que, a menos que la matriz γ este degenerada y dos o más números de ocupación sean iguales, la transformación V debe ser identica a la transformación U. Los eigenvalores c_k de C son entonces los cuadrados de los números de ocupación

$$n_k = c_k^2 \ , \qquad (5.17)$$

En el caso real y no degenerado, la introducción de los orbitales naturales χ en la función de onda total (5.4), sustituyendo $\Psi = \chi\,U^{\dagger} = \bar{U}\,\chi$, conducirá a una expansión natural de la forma

$$'\Psi\,(x_1,x_2) = 1/\sqrt{2}\,(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)\sum_k c_k\,\chi_k(r_1)\,\chi_k(r_2) \qquad (5.18)$$

Observamos que la serie $\Sigma_\ell c_\ell^2$ és término a término más rápidamente convergente que la serie $\sum_k (\sum_\ell c_{k\ell}^2)$ para cualquier otra superposición de configuraciones.

La simplificación hecha por la expansión natural es tal vez aún más sorprendente para funciones de onda aproximadas. Si el conjunto básico contiene sólo M orbitales (k = 1,2,...,M), la función de onda (5.7) contiene M(M + 1)/2 términos diferentes, pero introduciendo los correspondientes orbitales naturales aproximados, esta expansión se reduce a sólo M términos.

La expansión natural (5.18), se caracteriza por la propiedad general de tener la más rápida convergencia de todas las superposiciones de configuraciones que describen la misma función. Para un sistema bielectrónico, la expansión natural tiene una propiedad adicional. Sea Ψ la eigenfunción exacta y sea Ψ_r una función arbitraria de rango r. Con el objeto de determinar la mejor aproximación de de rango r, minimizamos la desviación cuadrática total

$$\int |\Psi - \Psi_r|^2\ dx_1dx_2 = 2(1 - \int\Psi\cdot\Psi_r dx_1dx_2) \qquad (5.19)$$

esto es, maximizar la integral de traslape

$$S = \int\Psi\cdot\Psi_r dx_1\,dx_2 \qquad (5.20)$$

Se encuentra entonces, que la mejor función de rango r se obtiene simplemente interrumpiendo la expansión natural (5.18), en los primeros r términos y renormalizando la serie finita a la unidad. Esto es, si los orbitales naturales se numeran en orden decreciente de acuerdo a sus números de ocupación, la función Ψ_r tiene la forma

$$\Psi_r(r_1, r_2) = \sum_{\ell}^{r} c_\ell (\chi_\ell, \chi_\ell) / (\sum_{\ell}^{r} n_\ell)^{\frac{1}{2}} \qquad (5.21)$$

2. Construcción de geminales

El producto antisimétrico de geminales para el estado basal del Berilio se escribe como

$$\Psi(1,\ldots,4) = \Phi^{[2^2]}(1,\ldots,4) = A(S_{2N})\, \Lambda_\mu(1,2)\Lambda_\nu(3,4) \qquad (5.22)$$

usando (4.2) y (4.16). Donde Λ_μ y Λ_ν son geminales de simetría S describiendo las capas K y L respectivamente. Cada geminal es una función bielectrónica de espacio y espin, ecuación (4.6), de tipo singulete. Por lo tanto definimos los geminales por medio de la función bielectrónica antisimétrica de Löwdin (5.18), es decir

$$\Lambda_\gamma(1,2) = {}^1\Psi_\gamma(x_1, x_2) = 1/\sqrt{2}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)\sum_k c_k^\gamma \chi_k^\gamma(1)\chi_k^\gamma(2) \,, \qquad (5.23)$$

A partir de este resultado y las ideas de la sección anterior, puede inferirse directamente la manera en que se construyen los geminales. De esta forma, el método es el siguiente:

1) Se construye la matriz H_R en la base $\psi_k(r)$ (k=1,n) de dimensión lxl; donde l=n(n+1)/2, para lo cual usamos la expresión normalizada (5.7). Con el objeto de optimizar el tiempo de computo se calculan los elementos matriciales que así lo requieren, de acuerdo a las ecuaciones (4.13) y (5.7).

Adoptando la notación

$$P_{k\ell} = N_{k\ell}[\psi_k(1)\psi_\ell(2) + \psi_\ell(1)\psi_k(2)] \quad ; N_{k\ell} = 1/\sqrt{2}$$

$$P_{kk} = N_{kk}\,\psi_k(1)\psi_k(2) \quad ; N_{kk} = 1 \,,$$

obtenemos las siguientes fórmulas

a) $\langle P_{k\ell} | H_R | P_{mn} \rangle = 2N_{k\ell}N_{mn}\{1/2N-1'[\langle\psi_k|h|\psi_m\rangle\delta_{\ell n}' + \langle\psi_\ell|h|\psi_n\rangle\delta_{km}$

$+ \langle\psi_k|h|\psi_n\rangle\delta_{\ell m} + \langle\psi_\ell|h|\psi_m\rangle\delta_{kn}] + \langle\psi_k\psi_\ell|g|\psi_m\psi_n\rangle + \langle\psi_k\psi_\ell|g|\psi_n\psi_m\rangle\}$ (5.24)

Con los casos: $\langle P_{k\ell}|H_R|P_{k\ell}\rangle$, $\langle P_{k\ell}|H_R|P_{kn}\rangle$, $\langle P_{k\ell}|H_R|P_{\ell n}\rangle$

$\langle P_{k\ell}|H_R|P_{mk}\rangle$, $\langle P_{k\ell}|H_R|P_{m\ell}\rangle$

b) $$\langle P_{kk} | H_R | P_{mn} \rangle = 2N_{kk}N_{mn}\{1/2N-1[\langle\psi_k|h|\psi_m\rangle\delta_{kn} + \langle\psi_k|h|\psi_n\rangle\delta_{km}] + \langle\psi_k\psi_k|g|\psi_m\psi_n\rangle\} \quad (5.25)$$

Con los casos: $\langle P_{kk} | H_R | P_{kn} \rangle$, $\langle P_{kk} | H_R | P_{mk} \rangle$

c) $$\langle P_{kl} | H_R | P_{mm} \rangle = 2N_{kl}N_{mm}\{1/2N-1[\langle\psi_k|h|\psi_l\rangle\delta_{lm} + \langle\psi_l|h|\psi_m\rangle\delta_{km}] + \langle\psi_k\psi_l|g|\psi_m\psi_m\rangle\} \quad (5.26)$$

Con los casos: $\langle P_{kl} | H_R | P_{ll} \rangle$, $\langle P_{kl} | H_R | P_{kk} \rangle$

d) $$\langle P_{kk} | H_R | P_{mm} \rangle = N_{kk}N_{mm}\{2/2N-1\langle\psi_k|h|\psi_m\rangle\delta_{km} + \langle\psi_k\psi_k|g|\psi_m\psi_m\rangle\} \quad (5.27)$$

Con el caso: $\langle P_{kk} | H_R | P_{kk} \rangle$

2) Se diagonaliza la matriz H (1x1) obteniendose la matriz de coeficientes $\bar{C}$ (1x1) y el conjunto de eigenvalores ε_γ ; $\gamma = 1,1$.

3) La matriz $\bar{C}$ se transforma a la matriz C por medio de las relaciones de conexión (5.9).

4) Se diagonaliza la forma cuadrática asociada a cada uno de los 1 vectores columna de la matriz C. Con lo cual, se obtienen 1 matrices de transformación U_γ y conjuntos de números de ocupación, correspondientes a 1 geminales.

De esta forma, cada geminal es una eigenfunción de H_R caracterizada por un cierto eigenvalor, ecuación (4.10), lo cual puede mostrarse fácilmente. De la ecuación de Schroedinger y (5.4), obtenemos

$$\langle {}^1\Psi_\gamma(x_1,x_2)|\, H_R(1,2)\,|\,{}^1\Psi_\gamma(x_1,x_2)\rangle = \langle \Psi_\gamma(r_1,r_2)|H_R|\Psi_\gamma(r_1,r_2)\rangle \quad (5.28)$$

ya que el Hamiltoniano no depende de operadores de espin. De este resultado y la relación $\Psi = \chi U = \tilde{U}\chi$ tenemos

$$\langle \Psi_\gamma(r_1,r_2)|H_R|\Psi_\gamma(r_1,r_2)\rangle = \sum_{klmn} C^\gamma_{kl}C^\gamma_{mn}\langle(\psi_k,\psi_l)|H_R|(\psi_m,\psi_n)\rangle$$

$$= 1/4\sum_{klmn} C^\gamma_{kl}C^\gamma_{mn}\sum_{abcd} U^\gamma_{ak}U^\gamma_{bl}U^\gamma_{cm}U^\gamma_{dn}\chi$$

$$\{\langle\chi_a\chi_b|H_R|\chi_c\chi_d\rangle + \langle\chi_a\chi_b|H_R|\chi_d\chi_c\rangle + \langle\chi_b\chi_a|H_R|\chi_c\chi_d\rangle + \langle\chi_b\chi_a|H_R|\chi_d\chi_c\rangle\}$$

$$= 1/4\sum_{abcd}(U\ C\ \tilde{U})^{\gamma}_{ab}\ (\tilde{U}\ C\ U)^{\gamma}_{cd}\{\langle\chi_a\chi_b|\ H_R|\chi_c\chi_d\rangle + \langle\chi_a\chi_b|\ H_R|\chi_d\chi_c\rangle$$
$$+ \langle\chi_b\chi_a|\ H_R|\chi_c\chi_d\rangle + \langle\chi_b\chi_a|\ H_R|\chi_d\chi_c\rangle\}$$
$$= \sum_{a,b} c^{\gamma}_a\ c^{\gamma}_b \langle\chi_a\chi_a|\ H_R|\chi_b\chi_b\rangle$$
$$= \langle\Lambda_\gamma(1,2)|\ H_R(1,2)|\Lambda_\gamma(1,2)\rangle$$
$$= \varepsilon_\gamma \qquad (5.29)$$

B. Expresión de la Energía

De la sección IV.B obtenemos para el estado basal del Berilio la siguiente expresión

$$E = H/S\ , \qquad (5.30)$$

en donde

$$H = \langle\Phi^{\{2^2\}}|\hat{H}|\Phi^{\{2^2\}}\rangle = 2^2\langle\Lambda_\mu(1,2)\Lambda_\nu(3,4)|\sum_{\mu<\nu} H_R(\mu,\nu)|\sum_{r=1}^{6}(-)^{p(1)} L_r\Lambda_\mu(1,2)\Lambda_\nu(3,4)\rangle \qquad (5.31)$$

$$S = \langle\Phi^{\{2^2\}}|\Phi^{\{2^2\}}\rangle = 2^2\langle\Lambda_\mu(1,2)\Lambda_\nu(3,4)|\sum_{r=1}^{6}(-)^{p(1)} L_r\Lambda_\mu(1,2)\Lambda_\nu(3,4)\rangle \qquad (5.32)$$

El producto antisimétrico de geminales, está dado por la ecuación (5.22). Para encontrar las expresiones anteriores, hacemos uso de los resultados de la sección IV.B. En el caso del Hamiltoniano, encontramos de (4.34) la siguiente expresión

$$H/2^2 = H(L_{(e)}) + H(L_{(re)}) + H(L_{(ssee)}) \qquad (5.33)$$

Para el primer término en (5.33) usamos (4.35). Así

$$H(L_{(e)}) = \varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu + \langle\Lambda_\mu(1,2)\Lambda_\nu(3,4)|\ H_R(1,3) + H_R(1,4)$$
$$+ H_R(2,3) + H_R(2,4)|\Lambda_\mu(1,2)\Lambda_\nu(3,4)\rangle \qquad (5.34)$$

en el caso del segundo término en (5.33), usamos las ecuaciones (4.39) y (4.40) para operadores intrageminales, y la ecuación (4.44) para operadores intergeminales. Así

$$H(L_{(se)}) = -4(\varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu)\langle\Lambda_\mu(1,2)\Lambda_\nu(3,4)|\Lambda_\mu(3,2)\Lambda_\nu(1,4)\rangle$$
$$-4\langle\Lambda_\mu(1,2)\Lambda_\nu(3,4)|\varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu + H_R(1,3) + H_R(2,4)|\Lambda_\mu(3,2)\Lambda_\nu(1,4)\rangle \qquad (5.35)$$

para el tercer término en (5.33), usamos (4.59) para operadores intergeminales, ya que no hay contribución en operadores intrageminales. De esta forma

$$H(L_{(\sigma\sigma ee)}) = \langle \Lambda_\mu(1,2)\Lambda_\nu(3,4)|H_R(1,3) + H_R(1,4) + H_R(2,3) + H_R(2,4)|\Lambda_\mu(3,4)\Lambda_\nu(1,2)\rangle \quad (5.36)$$

Con el fin de obtener una expresión de la energía tratable computacionalmente, es necesario usar la expansión natural de los geminales, ecuaciones (4.6) y (4.7). De esta manera, usando (5.34) tenemos

$$H(L_{(e)}) = \varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu + \langle S_\mu(1,2)S_\nu(3,4)|H_R(1,3) + H_R(1,4) + H_R(2,3) + H_R(2,4)|S_\mu(1,2)S_\nu(3,4)\rangle$$

$$\times\ 1/4\langle(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)(\alpha_3\beta_4 - \beta_3\alpha_4)|(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)(\alpha_3\beta_4 - \beta_3\alpha_4)\rangle \quad (5.37)$$

en donde la integral de espin tiene el siguiente valor

$$1/4\langle\alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha|\alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha\rangle = 1$$

Por tanto, de (5.37) obtenemos

$$H(L_{(e)}) = \varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu + \sum_{klmn} c_k^\mu c_\ell^\nu c_m^\mu c_n^\nu \langle \chi_k^\mu \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu \chi_\ell^\nu | H_R(1,3) + H_R(1,4) + H_R(2,3) + H_R(2,4)|\chi_m^\mu \chi_m^\mu \chi_n^\nu \chi_n^\nu\rangle$$

$$= \varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu + 4\sum_{klmn} c_k^\mu c_\ell^\nu c_m^\mu c_n^\nu \delta_{km}\delta_{\ell n}\langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | H_R | \chi_m^\mu \chi_n^\nu\rangle$$

finalmente

$$H(L_{(e)}) = \varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu + 4\sum_{k\ell} |c_k^\mu|^2 |c_\ell^\nu|^2 \langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | H_R | \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu\rangle \quad (5.38)$$

Usando la ecuación (5.35) para $H(L_{(\sigma e)})$, obtenemos

$$H(L_{(\sigma e)}) = -4\{2(\varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu)\langle S_\mu(1,2)S_\nu(3,4)|S_\mu(3,2)S_\nu(1,4)\rangle + \langle S_\mu(1,2)S_\nu(3,4)|H_R(1,3) + H_R(2,4)|S_\mu(3,2)S_\nu(1,4)\rangle\}$$

$$\times\ 1/4\langle(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)(\alpha_3\beta_4 - \beta_3\alpha_4)|(\alpha_3\beta_2 - \beta_3\alpha_2)(\alpha_1\beta_4 - \beta_1\alpha_4)\rangle \quad (5.39)$$

Considerando la integral de espin, tenemos

$$1/4\langle\alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha|\alpha\beta\alpha\beta - \beta\beta\alpha\alpha - \alpha\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta\alpha\rangle = 1/2$$

Por lo tanto de (5.39), obtenemos

$$H(L_{(\sigma e)}) = -4(\varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu)\sum_{klmn} c_k^\mu c_\ell^\nu c_m^\mu c_n^\nu \langle \chi_k^\mu \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu \chi_\ell^\nu | \chi_n^\nu \chi_m^\mu \chi_m^\mu \chi_n^\nu\rangle$$

$$- 2\sum_{klmn} c_k^\mu c_\ell^\nu c_m^\mu c_n^\nu \langle \chi_k^\mu \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu \chi_\ell^\nu | H_R(1,3) + H_R(2,4)|\chi_n^\nu \chi_m^\mu \chi_m^\mu \chi_n^\nu\rangle$$

$$= -4(\varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu)\sum_{klmn} c_k^\mu c_\ell^\nu c_m^\mu c_n^\nu \delta_{km}\delta_{\ell n}\langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | \chi_n^\nu \chi_m^\mu\rangle$$

$$- 2\sum_{klmn} c_k^\mu c_\ell^\nu c_m^\mu c_n^\nu \delta_{km}\delta_{\ell n}\langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | H_R | \chi_n^\nu \chi_m^\mu\rangle$$

$$- 2\sum_{klmn} c_k^\mu c_\ell^\nu c_m^\mu c_n^\nu \langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | \chi_n^\mu \chi_m^\nu\rangle\langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | H_R | \chi_m^\mu \chi_n^\nu\rangle$$

finalmente obtenemos

$$H(L_{(\sigma\ell)}) = -4(\varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu)\sum_{k\ell} |c_k^\mu|^2 |c_\ell^\nu|^2 \langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | \chi_\ell^\nu \chi_k^\mu \rangle$$
$$- 2\sum_{k\ell} |c_k^\mu|^2 |c_\ell^\nu|^2 \langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | H_R | \chi_\ell^\nu \chi_k^\mu \rangle$$
$$- 2\sum_{k\ell mn} c_k^\mu c_\ell^\nu c_m^\mu c_n^\nu \langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | \chi_n^\nu \chi_m^\mu \rangle \langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | H_R | \chi_m^\mu \chi_n^\nu \rangle \quad (5.40)$$

Usando la ecuación (5.36) para $H(L_{(\sigma\sigma ee)})$ tenemos

$$H(L_{(\sigma\sigma ee)}) = \langle S_\mu(1,2) S_\nu(3,4) | H_R(1,3) + H_R(1,4)$$
$$+ H_R(2,3) + H_R(2,4) | S_\mu(3,4) S_\nu(1,2) \rangle$$
$$\times 1/4 \langle (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)(\alpha_3\beta_4 - \beta_3\alpha_4) | (\alpha_3\beta_4 - \beta_3\alpha_4)(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \rangle \quad (5.41)$$

Considerando la integral de espin

$$= 1/4 \langle \alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha | \alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha \rangle = 1$$

Por tanto, de (5.41) obtenemos

$$H(L_{(\sigma\sigma ee)}) = \sum_{k\ell mn} c_k^\mu c_\ell^\nu c_m^\mu c_n^\nu \langle \chi_k^\mu \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu \chi_\ell^\nu | H_R(1,3) + H_R(1,4)$$
$$+ H_R(2,3) + H_R(2,4) | \chi_n^\nu \chi_n^\nu \chi_m^\mu \chi_m^\mu \rangle$$
$$= 4\sum_{k\ell mn} c_k^\mu c_\ell^\nu c_m^\mu c_n^\nu \langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | \chi_n^\nu \chi_m^\mu \rangle \langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | H_R | \chi_n^\nu \chi_m^\mu \rangle \quad (5.42)$$

Para la expresión del traslape S, tenemos de (4.60) la siguiente expresión :

$$S/2 = S(L_{(e)}) + S(L_{(\sigma e)}) + S(L_{(\sigma\sigma ee)}) \quad (5.43)$$

Para el primer término en esta expresión, usamos (4.61)

$$S(L_{(e)}) = \langle \Lambda_\mu(1,2) \Lambda_\nu(3,4) | \Lambda_\mu(1,2) \Lambda_\nu(3,4) \rangle$$
$$= 1 , \quad (5.44)$$

En el caso del segundo término en (5.43), usamos (4.62)

$$S(L_{(\sigma e)}) = -4 \langle \Lambda_\mu(1,2) \Lambda_\nu(3,4) | \Lambda_\mu(3,2) \Lambda_\nu(1,4) \rangle ,$$

de donde se obtiene

$$S(L_{(\sigma e)}) = -2\sum_{k\ell} |c_k^\mu|^2 |c_\ell^\nu|^2 \langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | \chi_\ell^\nu \chi_k^\mu \rangle \quad (5.45)$$

Para el tercer término en (5.43), tenemos de (4.63) que

$$S(L_{(\sigma\sigma ee)}) = \langle \Lambda_\mu(1,2) \Lambda_\nu(3,4) | \Lambda_\mu(3,4) \Lambda_\nu(1,2) \rangle$$
$$= 0$$

Finalmente, obtenemos para H y S, ecuaciones (5.33) y (5.43), las siguientes expresiones

$$H/2^2 = (\varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu)\left[1 - 4\sum_{k\ell} |c_k^\mu|^2 |c_\ell^\nu|^2 \langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | \chi_\ell^\nu \chi_k^\mu \rangle\right]$$
$$+ \sum_{k\ell} |c_k^\mu|^2 |c_\ell^\nu|^2 \left(4\langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | H_R | \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu \rangle - 2\langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | H_R | \chi_\ell^\nu \chi_k^\mu \rangle\right)$$
$$+ \sum_{kmn} c_k^\mu c_\ell^\nu c_m^\mu c_n^\nu \langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | \chi_n^\nu \chi_m^\mu \rangle \left(4\langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | H_R | \chi_n^\nu \chi_m^\mu \rangle - 2\langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | H_R | \chi_m^\mu \chi_n^\nu \rangle\right) \quad (5.46)$$

$$S/2^2 = 1 - 2\sum_{k,\ell} |c_k^\mu|^2 |c_\ell^\nu|^2 \langle \chi_k^\mu \chi_\ell^\nu | \chi_\ell^\nu \chi_k^\mu \rangle \quad (5.47)$$

Es razonable pensar que la energía obtenida por medio de este método sea mejor que la energía Hartree-Fock por las siguientes razones: En el modelo de orbitales pseudo-naturales, la función de onda tiene la forma

$$\Psi_{PNO} = A_p \{ |\psi_{1s}(1)\, \overline{\psi_{1s}(2)}|\, \Lambda(3,4) \} \ ,$$

con la cual se obtiene una energía mejor que en el método Hartree-Fock 23 , en vista de que introduce efectos correlacionales en los orbitales externos, donde $|\psi_{1s}(1)\, \overline{\psi_{1s}(2)}|$ es el corazon, formado por orbitales H-F. Por otra parte, en el modelo APG, la función

$$\Psi_{APG} = A_p \{ \Lambda_\mu(1,2)\, \Lambda_\nu(3,4) \} \ ,$$

introduce ahora efectos correlacionales en el corazon (capa 1s), y por ende esta función tiene que ser mejor que la función PNO. Sin considerar además que en el método se levanta la restricción de fuerte ortogonalidad.

VI. DISCUSION

A. Geminales

La base en la que se construyó la matriz del Hamiltoniano bielectrónico, esta formada por funciones Hartree-Fock $\psi_\ell(r)$, las cuales se encontraron previamente mediante un cálculo HF para el estado fundamental de Berilio usando una base de cinco orbitales tipo Slater dados por Gilbert y Bagus [26] (Tabla II).

Tabla II. Orbitales Tipo Slater

STO	Z
1s	5.54779
1s	2.96388
2s	1.29243
2s	0.85475
3s	3.63387

Al diagonalizar la matriz del Hamiltoniano bielectrónico, se obtiene la matriz de coeficientes $\overline{C}$ (ambas de dimensión 15x15) y el conjunto de eigenvalores ε_γ ; γ =1 a 15 (Tabla III).

Tabla III. Eigenvalores de H_R

γ	ε_γ
1	-3.228117
2	-2.723453
3	-2.528599
4	-1.091204
5	-0.796520
6	-0.642131
7	-0.352904
8	-0.009164
9	0.146666
10	1.483441
11	6.763710
12	6.996530
13	7.479286
14	12.583851
15	24.150332

Los orbitales naturales de cada uno de los 15 geminales se obtienen al diagonalizar la forma cuadrática asociada a cada uno de los vectores columna de la matriz C. De donde se obtienen 15 matrices de transformación U^γ (Tabla IV) y 15 conjuntos de números de ocupación (Tabla V).

Tabla IV. Matrices de Transformación U_γ

Geminal 1

0.975953	-0.211006	-0.049252	0.019651	0.013382
-0.146588	-0.533041	-0.357721	0.110068	0.734672
-0.119100	-0.469794	-0.277823	0.578768	0.594096
-0.108574	-0.650518	0.316213	-0.640078	0.235260
-0.007322	-0.165722	0.823333	0.492774	0.227552

Geminal 2

0.727122	0.680969	0.085012	0.018616	-0.000868
0.621713	-0.622020	-0.278199	-0.245793	0.297916
-0.290909	0.369562	-0.365814	-0.454453	0.662154
-0.009287	0.111901	-0.799997	-0.104318	-0.580097
0.007183	0.016545	-0.376247	0.849605	0.369166

Geminal 3

0.750096	-0.657549	0.066859	0.020949	0.008713
0.283957	0.291199	-0.236239	0.091850	-0.877682
0.585115	0.653837	-0.129650	-0.189237	0.421327
-0.119847	-0.233663	-0.779974	-0.567023	0.034311
0.001224	-0.027277	-0.560848	0.796115	0.225619

Geminal 4

0.770688	0.628762	-0.103101	0.006079	-0.005398
0.048665	-0.189603	-0.773062	-0.181965	-0.575278
0.066563	-0.164851	-0.552436	-0.035620	0.813596
0.629609	-0.735471	0.228731	0.093069	-0.041147
-0.532155	0.024794	-0.185039	0.978223	-0.073437

Geminal 5

-0.248992	0.354587	0.824456	0.435657	0.064206
0.948704	0.290637	-0.032937	-0.120018	0.000123
0.279615	-0.627373	-0.095112	0.717044	-0.070856
0.145206	-0.629350	0.546016	-0.525984	0.089664
0.008345	-0.010919	-0.109574	0.070621	0.991371

Geminal 6

-0.033983	0.058586	0.834328	0.524387	-0.155969
0.394068	-0.907421	-0.060751	0.225403	0.015952
0.922178	0.376835	-0.036666	0.078525	0.008520
0.162814	-0.176187	0.521562	-0.816758	-0.057687
0.009466	-0.010384	-0.163807	-0.030842	-0.985910

Geminal 7

-0.020277	-0.024561	0.126800	0.810909	0.570379
-0.574642	0.723511	-0.377193	0.063427	0.004405
0.796227	0.601301	-0.052867	0.039645	0.009588

0.188041	-0.338049	-0.912668	0.131677	0.007817
0.006079	0.009374	-0.076736	-0.565236	0.821276

Geminal 8

-0.042085	-0.008415	-0.102096	0.946052	0.304500
-0.749977	0.657078	-0.076939	-0.033589	-0.006963
-0.105706	-0.238941	-0.958875	-0.110859	0.001713
0.651140	0.715348	-0.251917	0.015884	-0.024052
0.024622	0.025988	0.027449	-0.302185	0.952181

Geminal 9

0.033878	-0.001592	0.896662	0.242029	0.369145
0.059305	-0.043785	0.242002	-0.966631	0.040310
0.810062	-0.580438	-0.052882	0.063177	0.010183
-0.581220	-0.813095	0.026115	0.006952	-0.018157
-0.036303	-0.007003	-0.365996	-0.054829	0.928264

Geminal 10

0.001734	-0.181738	0.748314	-0.635685	0.053833
0.016704	-0.034139	0.306862	0.294459	-0.904259
0.109319	-0.159391	0.532973	0.708815	0.419718
-0.984314	0.115845	0.097643	0.082305	0.037381
0.123784	-0.796530	-0.063012	0.367865	-0.412678

Geminal 11

-0.516374	-0.534299	0.521811	0.415942	0.050856
0.358831	0.374893	0.315849	0.595125	-0.526081
0.270074	0.282274	0.264881	0.262685	0.841556
0.103340	0.124163	0.746783	-0.635439	-0.111514
0.721788	-0.692014	0.010257	-0.005604	-0.001002

Geminal 12

-0.150526	0.134875	0.714321	0.595924	-0.306220
-0.545985	0.547647	0.070579	-0.022905	0.629663
0.414442	-0.418859	0.203274	0.321998	0.712595
0.054484	-0.113036	0.664941	-0.734946	0.044288
0.710289	0.702617	0.036021	-0.022822	-0.000069

Geminal 13

-0.394210	0.456669	0.360856	-0.711210	0.003617
-0.250171	0.269292	-0.024447	0.294688	-0.881736
-0.480251	0.516931	-0.220927	0.488379	0.463485
0.041044	-0.041457	0.905695	0.410612	0.087813
0.741408	0.670819	-0.009626	0.014901	-0.000234

Geminal 14

-0.177636	0.122428	0.937443	-0.264710	-0.067721
-0.035499	0.019713	0.156111	0.349693	0.922873

0.013498	-0.085276	0.238262	0.891404	-0.375732
-0.527225	0.821399	-0.178878	0.113118	-0.050430
-0.830082	-0.550139	-0.089798	-0.015659	0.000945

Geminal 15

0.012605	-0.264091	0.889687	-0.370227	0.038542
0.007074	-0.040084	0.189692	0.391017	-0.899703
0.063854	0.079677	0.348206	0.826842	0.429719
-0.326647	-0.906967	-0.199895	0.162369	0.066260
0.942876	-0.315771	-0.106149	0.002271	0.000081

Tabla V. Números de Ocupación

1	2	3	4	5
0.98389955	0.58334944	0.68023055	0.61058652	0.96310592
0.01594916	0.41656859	0.31939262	0.37778110	0.02415819
0.00014372	0.00007968	0.00036185	0.01104785	0.01073413
0.00000744	0.00000225	0.00001481	0.00584294	0.00197742
0.00000013	0.00000003	0.00000017	0.00000023	0.00002433

6	7	8	9	10
0.75882581	0.99541725	0.57514365	0.59969109	0.97766304
0.23418842	0.00278392	0.39838352	0.39736772	0.01563645
0.00423352	0.00178920	0.02506345	0.00282736	0.00594465
0.00274624	0.00000906	0.00130615	0.00006422	0.00073554
0.00000600	0.00000055	0.00010322	0.00004959	0.00002032

11	12	13	14	15
0.53712569	0.51059705	0.57787402	0.70326338	0.99333892
0.45878307	0.48890720	0.41330161	0.29629582	0.00659118
0.00405431	0.00046103	0.00882326	0.00043845	0.00006888
0.00003674	0.00003454	0.00000094	0.00000226	0.00000097
0.00000018	0.00000017	0.00000017	0.00000009	0.00000003

Una vez obtenido el conjunto de geminales, el problema principal radica en elegir los dos geminales en la función

$$\Phi^{[2^2]}(1,\ldots,4) = A(S_{2N})\Lambda_{\mu}(1,2)\Lambda_{\nu}(3,4)$$

que describan apropiadamente las capas K y L del átomo de Be.

En un principio, el criterio usado se baso en la energía; es decir, se utilizaron los dos geminales con eigenvalores de más baja energía. De esta manera, la energía total obtenida según el modelo APG, ecuaciones (5.46) y (5.47), fué de

$$E_{APG} = H/S = -12.8721 \text{ u.a.}$$

Mientras que la energía Hartree-Fock tiene el valor

070107

$$E_{HF} = -14.5730 \text{ u.a.}$$

(obtenida con una base optimizada mediante el método Hartree-Fock-Roothaan). Este resultado muestra claramente la necesidad de usar otro criterio, el cual nos permita escoger apropiadamente los geminales que describen las capas K y L de Berilio. Este criterio es la densidad (distribución radial de carga).

Se obtuvieron los graficos de las densidades de los 15 geminales en la forma $\Lambda(1,1)$ (Figuras 1 a 15); es decir, alrededor de un sólo electrón, mediante la ecuación

$$\rho(r_1) = \sum_{\ell} n_\ell \chi_\ell(1)\chi_\ell(1) \ . \qquad (6.1)$$

Para comparar estas densidades, se obtuvieron los graficos correspondientes a la capa K, la capa L y la densidad total de Be (Figuras 16 a 18) mediante funciones HF. El análisis de los graficos muestra que los geminales pueden clasificarse (aproximadamente) en alguno de los siguientes tipos de función:

1) Geminales de capa K

$$\Lambda(1,2) = 1s^2 + \text{correcciones.} \qquad (6.2)$$

2) Geminales de capa L

$$\Lambda(1,2) = 2s^2 + \text{correcciones.} \qquad (6.3)$$

3) Geminales de capas K y L

$$\Lambda(1,2) = a1s^2 + b2s^2 + \text{correcciones.} \qquad (6.4)$$

En base a esta clasificación se construyeron varias funciones APG, correspondientes a los geminales que de acuerdo a los graficos de las densidades describen mejor cada capa. De esta manera, se usó el geminal 1 para describir la capa K y los geminales 10, 14 y 15 para la capa L. Los resultados para las energías totales en los tres casos se muestran en la Tabla VI.

Tabla VI. Energías para $\Phi = A\,\Lambda_K\Lambda_L$

Función APG	Energía Total (u.a.)
$\Phi = A\,\Lambda_1\Lambda_{10}$	- 6.4968
$\Phi = A\,\Lambda_1\Lambda_{14}$	+21.9002
$\Phi = A\,\Lambda_1\Lambda_{15}$	+43.1087

A la luz de estos resultados, se consideró otra posibilidad en la obtención de un buen resultado para la energía; la de construir funciones APG con geminales del tercer tipo en la

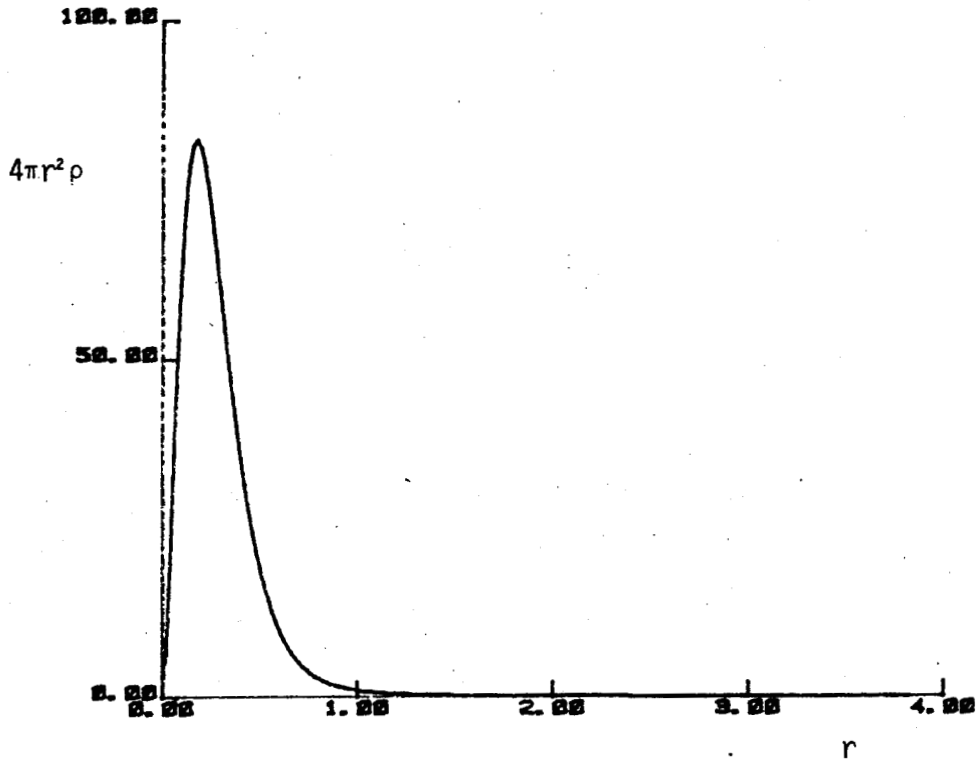


FIGURA 1. Densidad del Geminal 1

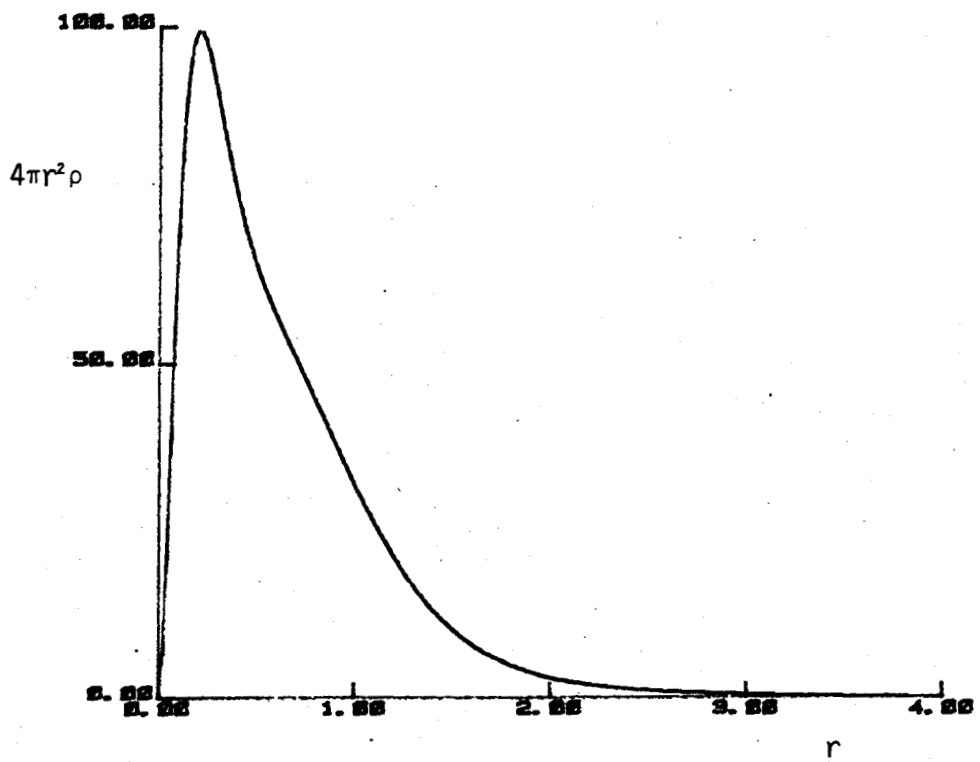


FIGURA 2. Densidad del Geminal 2.

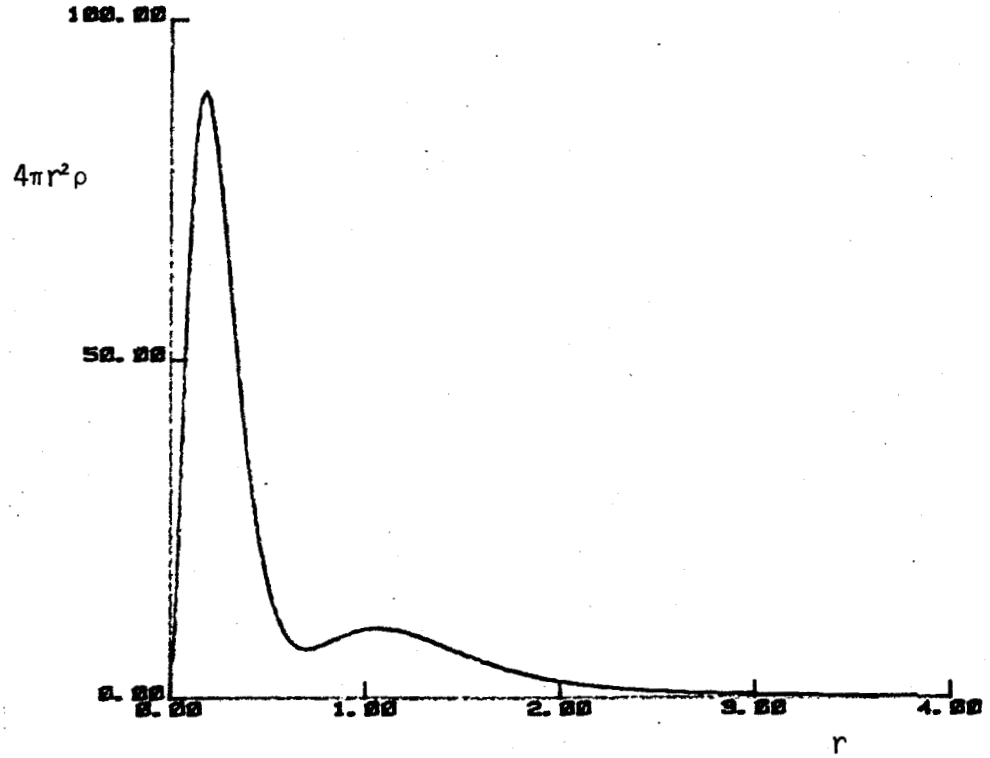


FIGURA 3. Densidad del Geminal 3

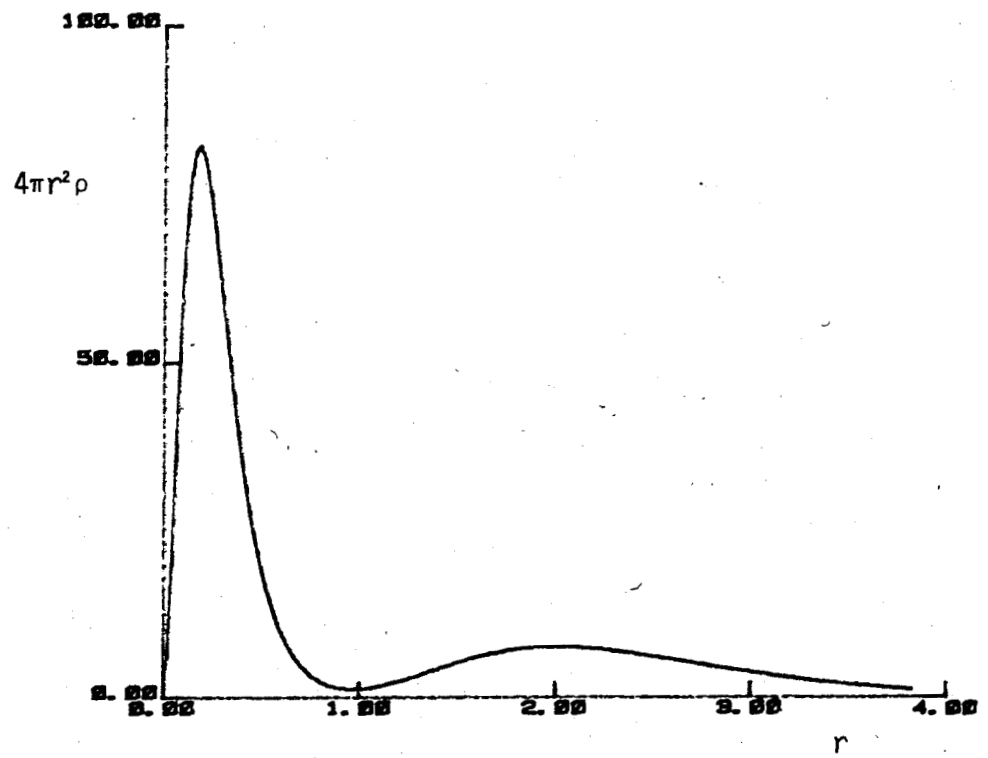


FIGURA 4. Densidad del Geminal 4

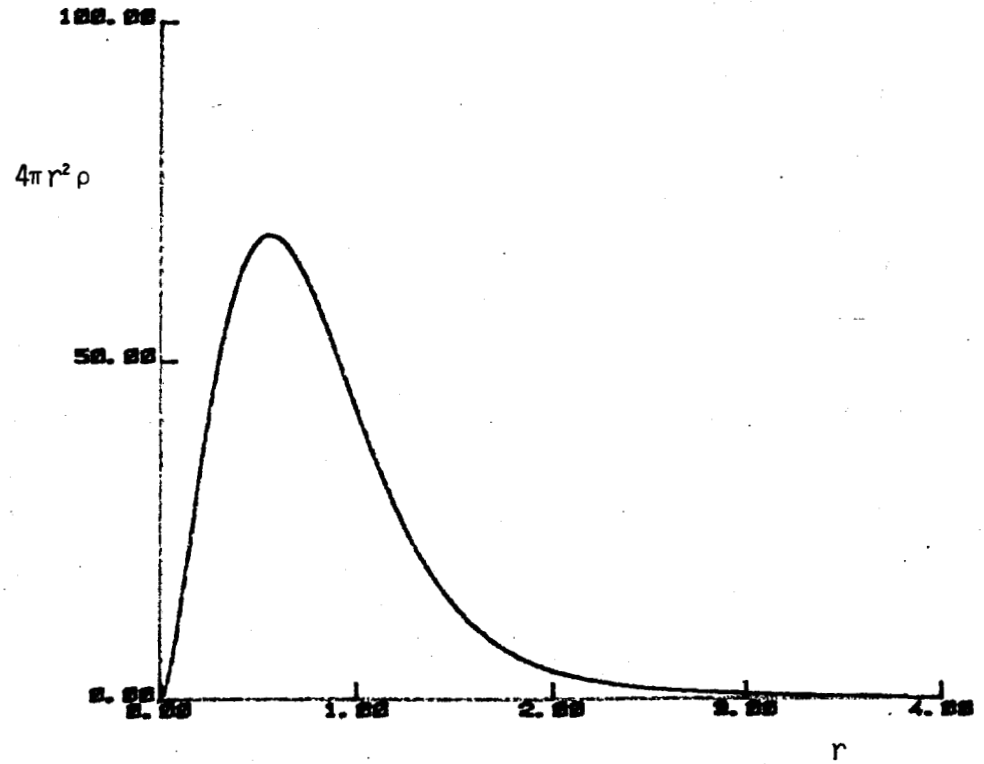


FIGURA 5. Densidad del Geminal 5

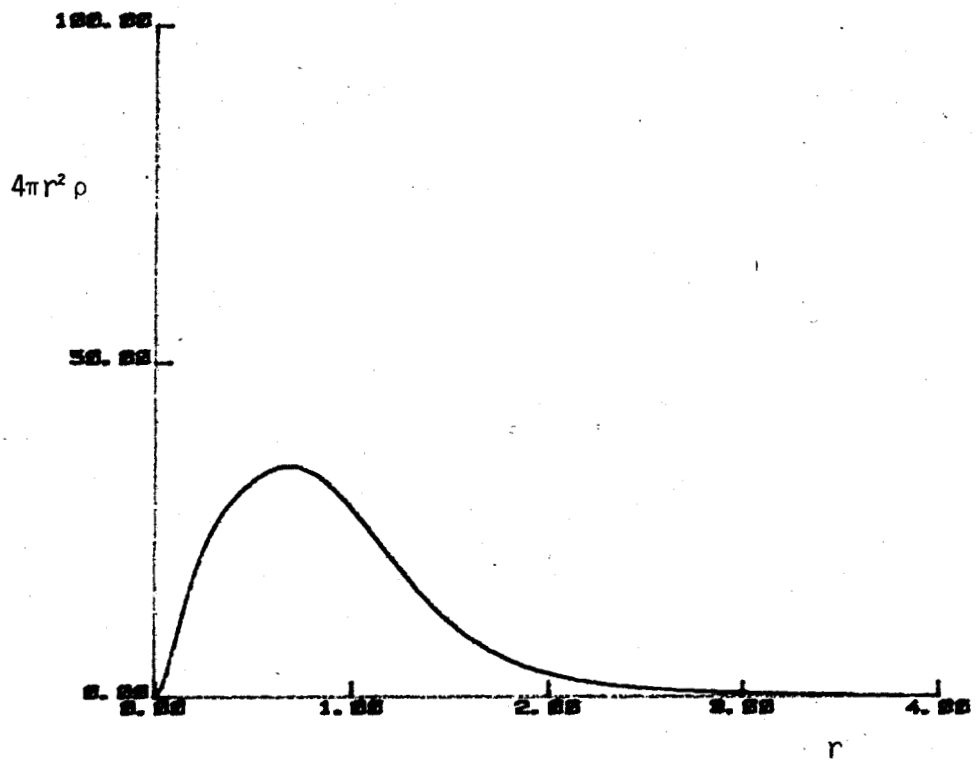


FIGURA 6. Densidad del Geminal 6

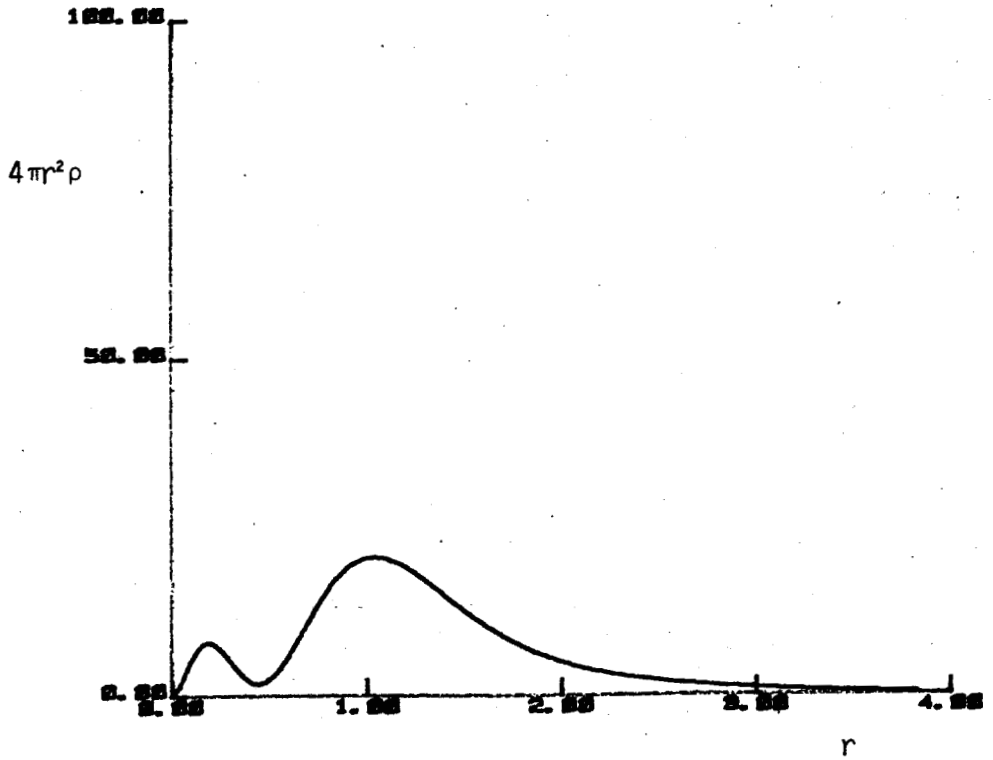


FIGURA 7. Densidad del Geminal 7

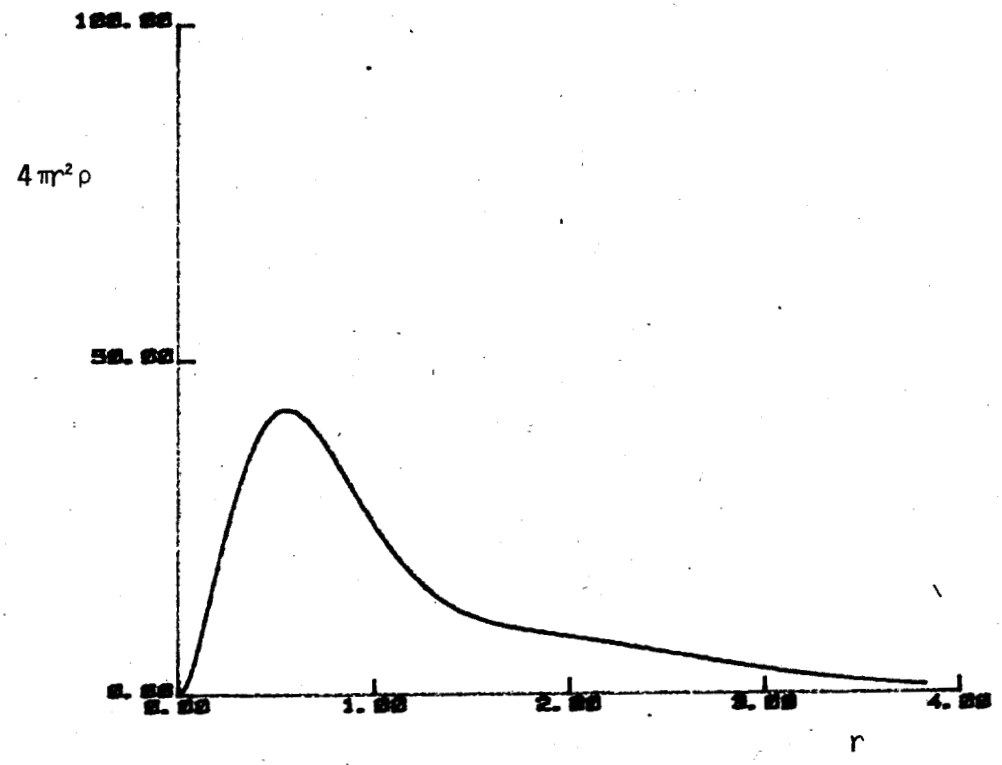


FIGURA 8. Densidad del Geminal 8

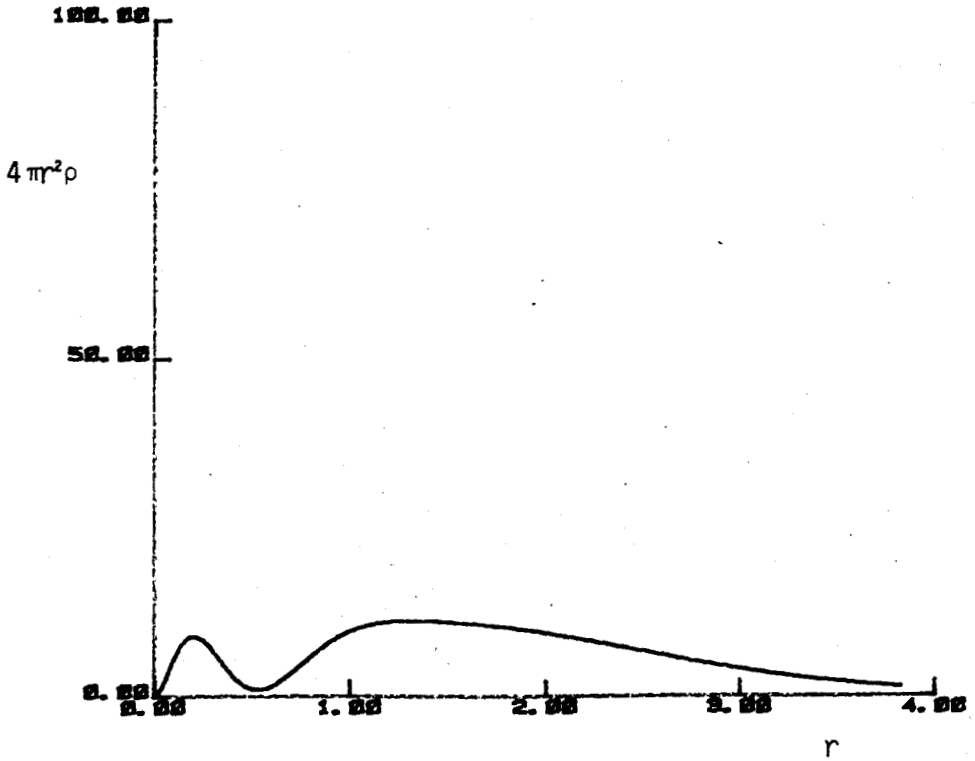


FIGURA 9. Densidad del Geminal 9

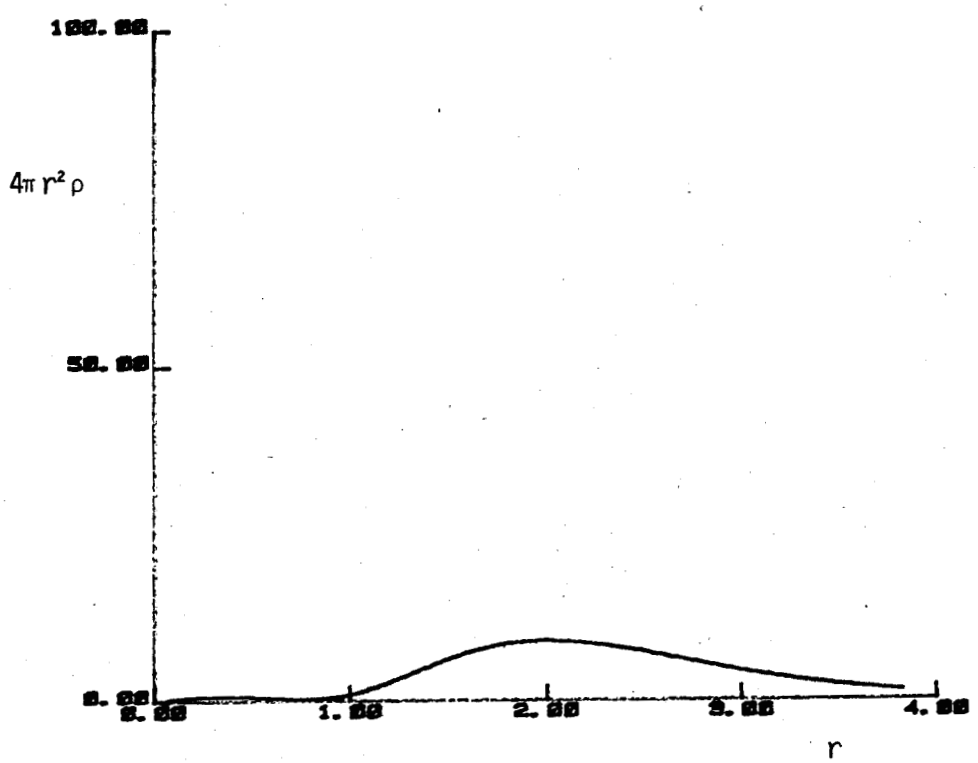


FIGURA 10. Densidad del Geminal 10

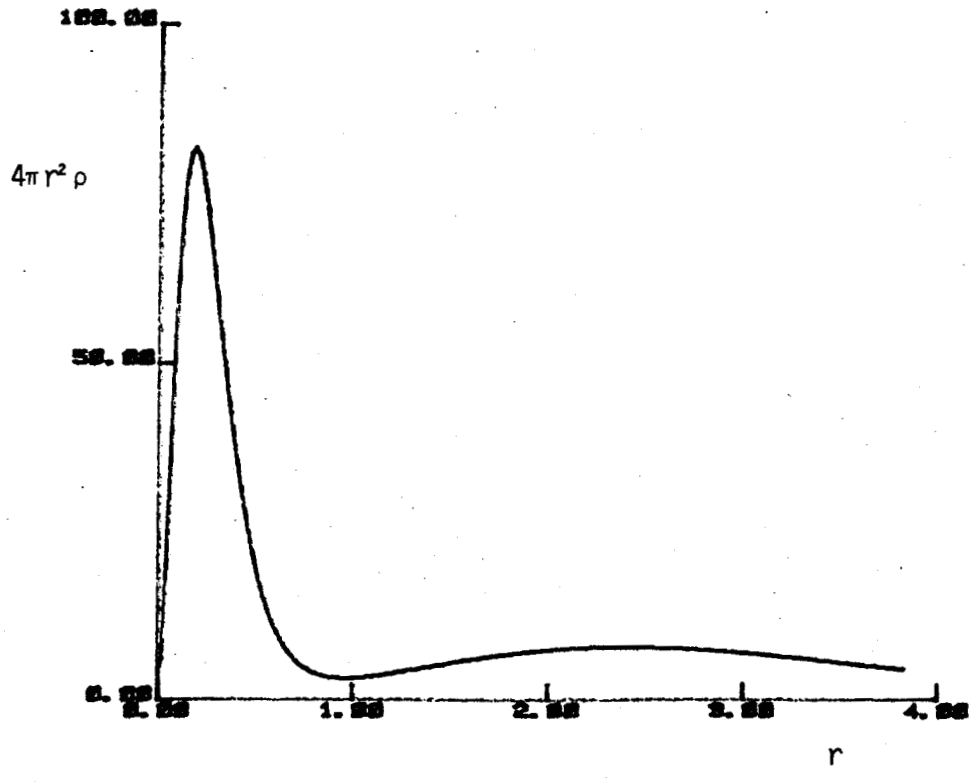


FIGURA 11. Densidad del Geminal 11

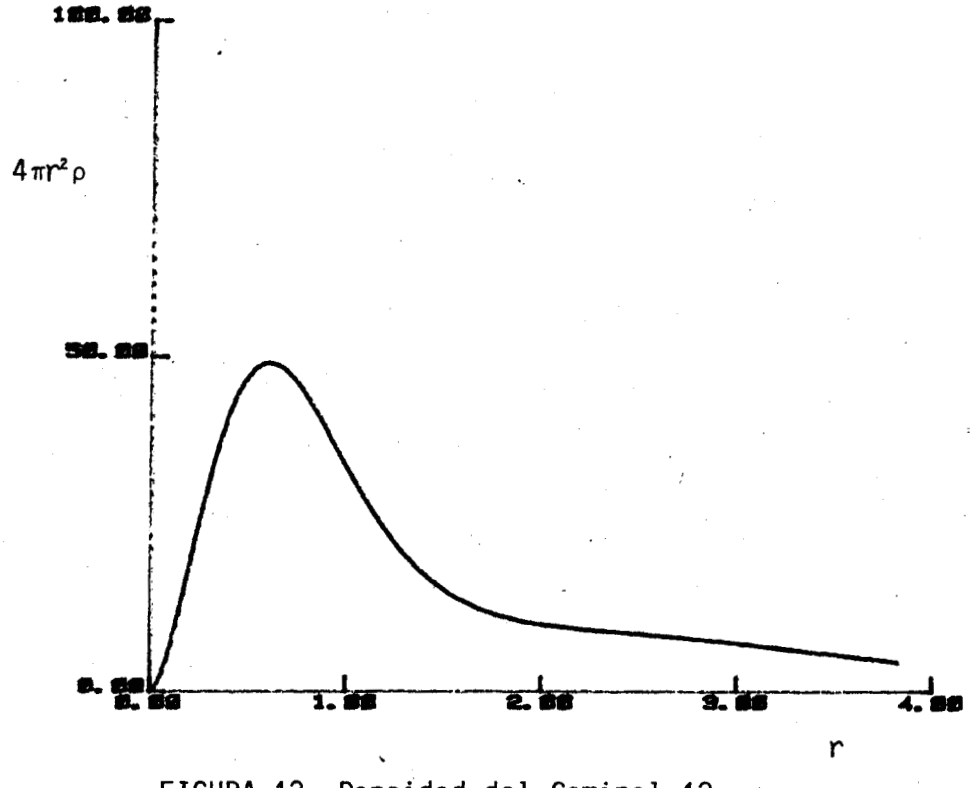


FIGURA 12. Densidad del Geminal 12

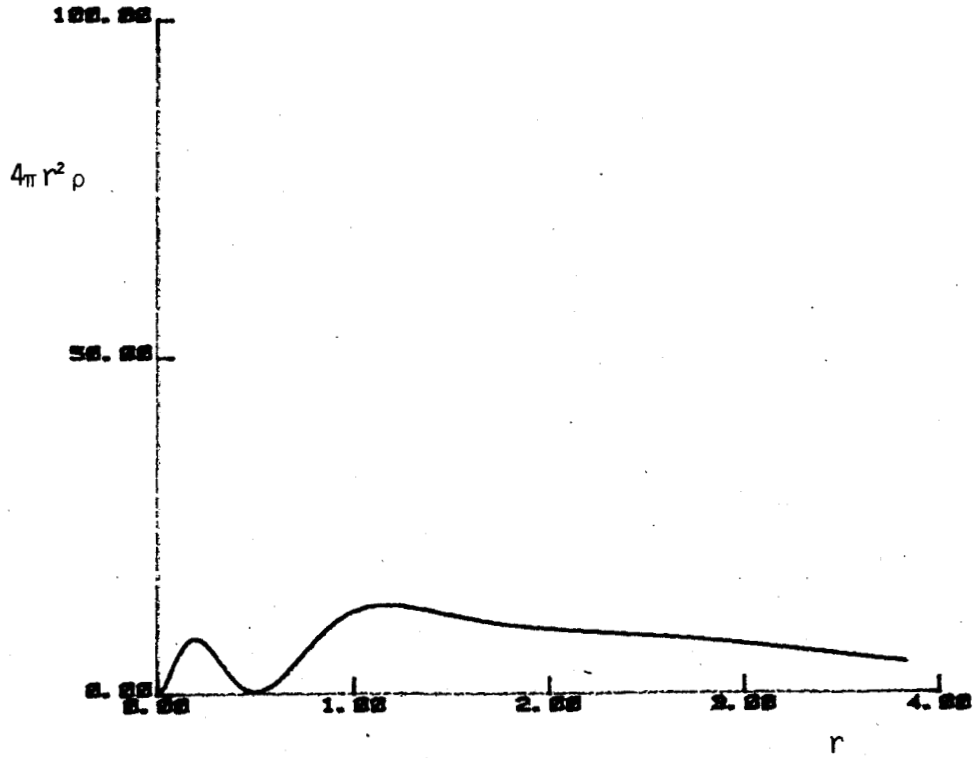


FIGURA 13. Densidad del Geminal 13

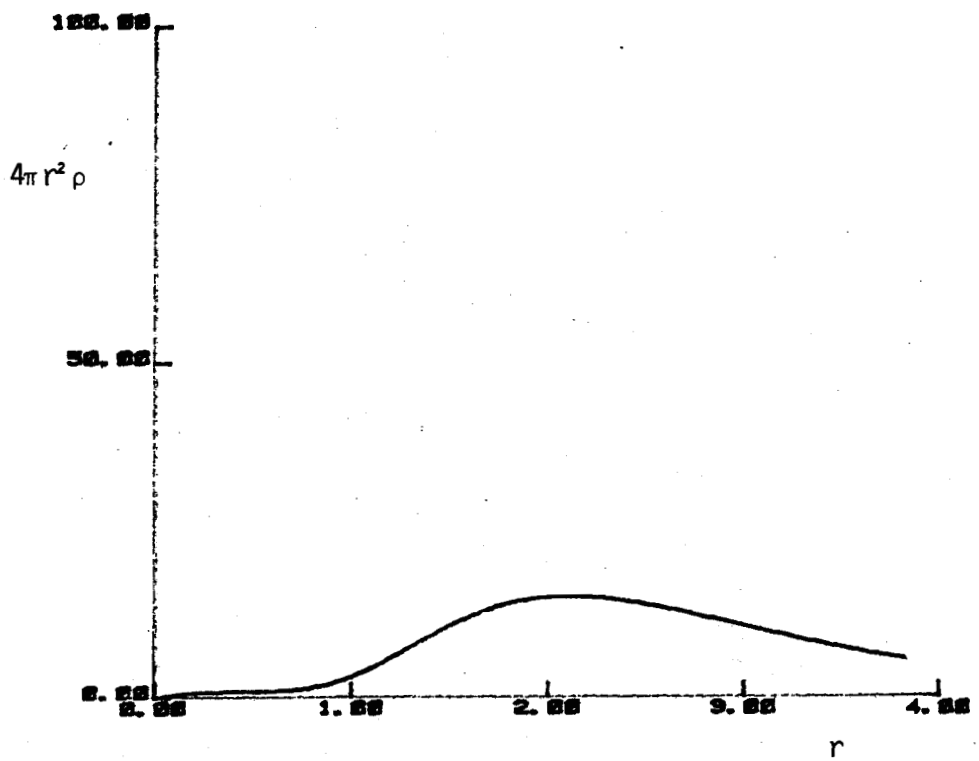


FIGURA 14. Densidad del Geminal 14

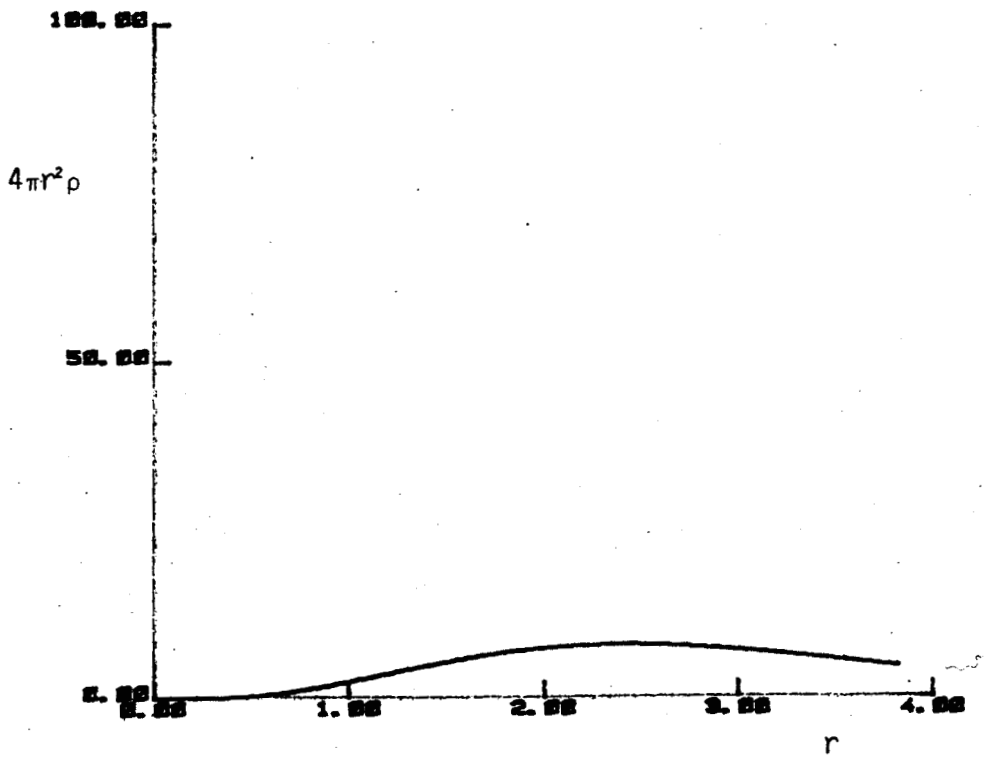


FIGURA 15. Densidad del Geminal 15

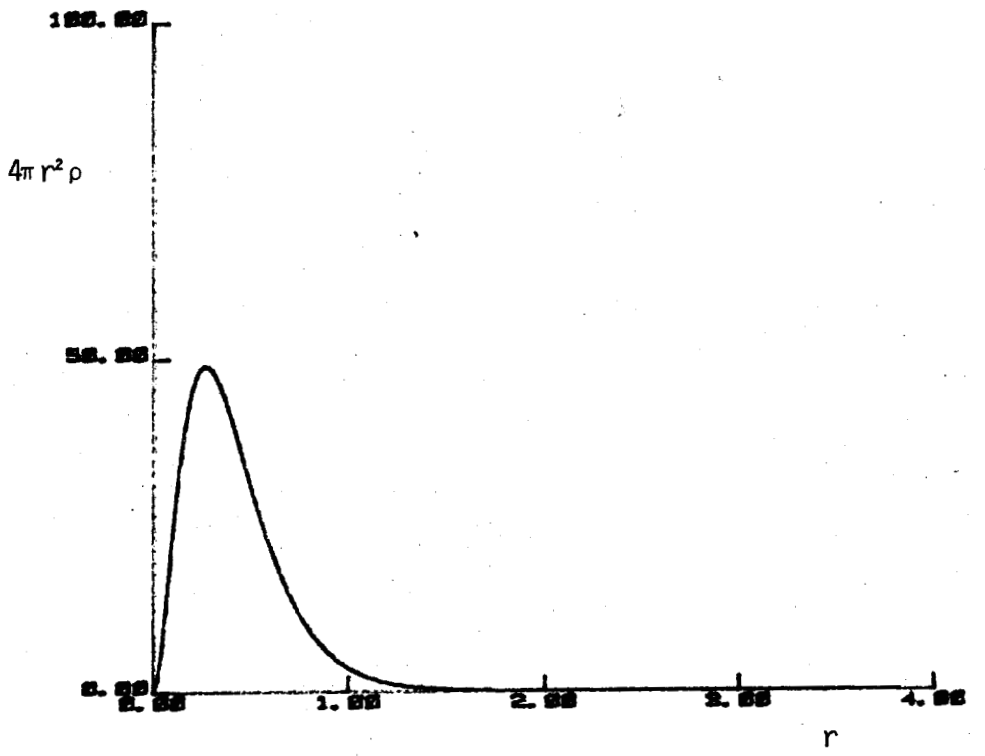


FIGURA 16. Densidad de la capa K. Funciones HF

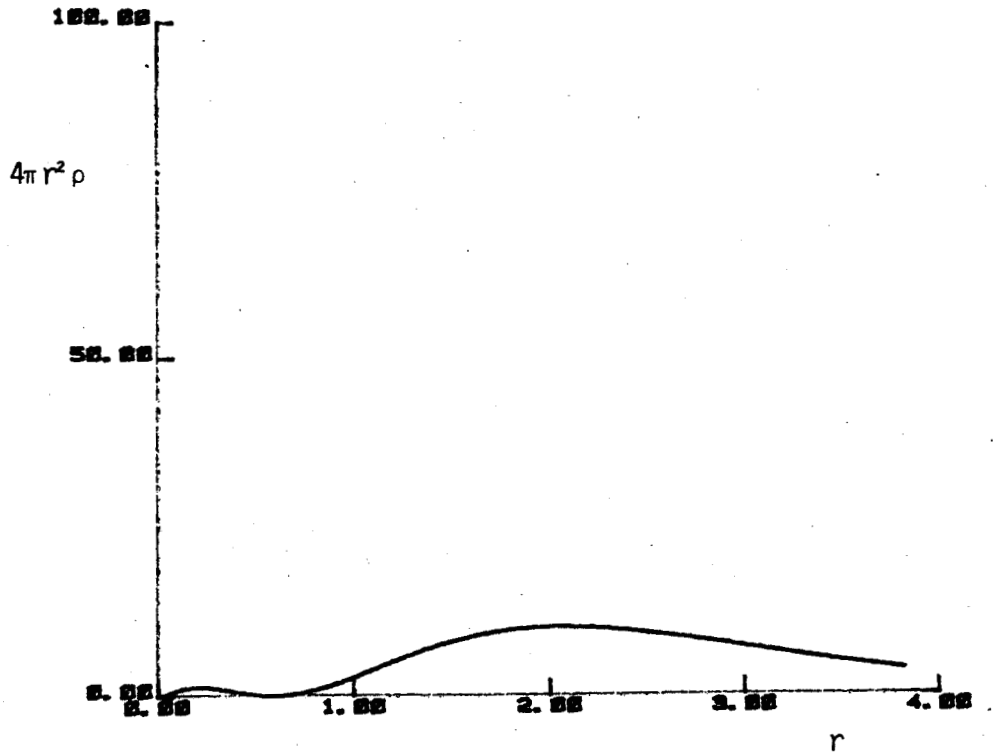


FIGURA 17. Densidad de la capa L. Funciones HF

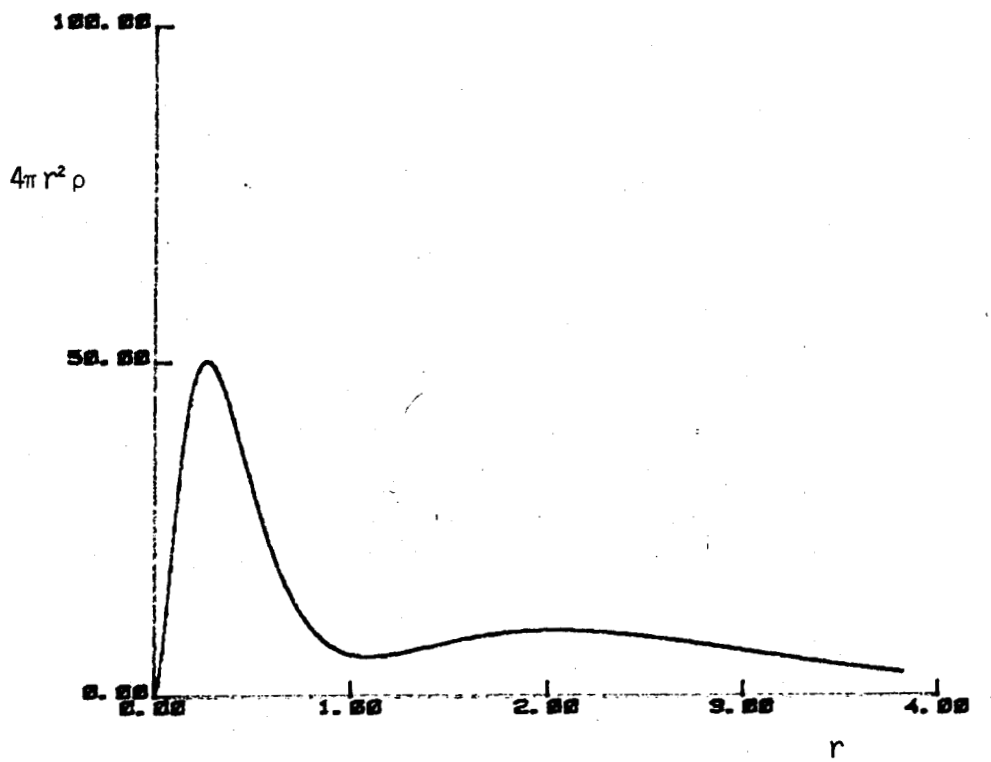


FIGURA 18. Densidad de Be. Funciones HF

clasificación de la densidad, donde cada geminal describe por si mismo la densidad total del átomo. Esto modifica la forma general propuesta para la función APG; es decir, ahora

$$\Phi^{(2)}(1,..,4) = A(S_{2N})\Lambda_\mu(1,2)\Lambda_\mu(3,4). \qquad (6.5)$$

En esta forma, las ecuaciones (5.46) y (5.47) para H y S en el cálculo de la energía se modifican:

$$H/2^2 = 4\varepsilon_\mu[1 - 2\sum_k (c_k^\mu)^4] + 4\sum_{k,\ell} |c_k^\mu|^2 |c_\ell^\mu|^2 (2\langle\chi_k^\mu\chi_\ell^\mu|H_R|\chi_k^\mu\chi_\ell^\mu\rangle - \langle\chi_k^\mu\chi_\ell^\mu|H_R|\chi_\ell^\mu\chi_k^\mu\rangle)$$

$$S/2^2 = 2[1 - \sum_k (c_k^\mu)^4] \ , \qquad (6.6)$$

Con estas formulas, se calcularon las energías totales H/S para los geminales 3, 4 y 11 con esta densidad. Los resultados se presentan en la Tabla VII.

Tabla VII. Energías para $\Phi = (\Lambda_{KL})^2$

Función APG	Energía Total (u.a.)
$= (\Lambda_3)^2$	-13.4004
$= (\Lambda_4)^2$	- 6.6364
$= (\Lambda_{11})^2$	+45.4481

El análisis de la densidad de los geminales muestra dos hechos importantes:

i) Construir la función APG mediante el criterio de la energía, como se hizo en un principio, podría conducir a conclusiones físicas erróneas. En este caso, los dos geminales de más baja energía tienen solamente densidad apreciable en el entorno de la capa K.

ii) El hecho de contar con geminales que describen (al menos en apariencia) la densidad del átomo de Be, no garantiza buenos resultados para la energía como lo muestran las Tablas VI y VII.

Una vez concluido el análisis de la densidad cabe discutir las posibles mejorías tanto a los geminales como a la función de onda total.

1) Para un sistema atómico de cuatro electrones, la expansión natural de los geminales en el caso de singuletes podría implementarse en la forma:

$$\Lambda_\mu(1,2;LM) = \frac{(\alpha\beta-\beta\alpha)}{\sqrt{2}} \sum_k c_k^\mu(LM) \sum_{M_1,M_2} \chi_k^\mu(L_1M_1)\chi_k^\mu(L_2M_2)\ C(L_1M_1, L_2M_2; LM) \qquad (6.7)$$

en donde (LM) indica el estado de momento angular orbital que resulta de acoplar dos armónicos esféricos $Y_{l_1 m_1}(\theta,\phi)$ y $Y_{l_2 m_2}(\theta,\phi)$ que se encuentran en los orbitales naturales correspondientes a los electrones 1 y 2, respectivamente. $C(L_1M_1,L_2M_2;LM)$ es el coeficiente Clebsch-Gordan apropiado.

Se puede ver de la ecuación (6.7), que el modelo de un "producto Hartree" de geminales ofrece una ventaja clara sobre el modelo Hartree-Fock porque dentro de cada geminal estarían incluidos efectos de correlación radial y angular. Por otra parte, al tomar una función de la forma de un producto fijo de orbitales Hartree-Fock-Roothaan para describir los electrones 1s y un geminal en forma natural para los electrones 2s, se obtiene una gran parte de la energía de correlacion de Berilio. Esto se debe a que una gran parte de esta se encuentra en los efectos de correlación de los electrones de la capa L, y por otra parte, a que los espacios de Hilbert para las capas K y L están separadas en Be. En sistemas en los que la separación entre las capas K y L no es tan grande, se esperaría recuperar una parte importante de la energía de correlación.

El problema de la separabilidad de los espacios de Hilbert de grupos de electrones, se ha tratado por medio de la restricción de fuerte ortogonalidad [1,3,4,5,18] y analizado variacionalmente con operadores de proyección [27]. En este modelo se levanta la condición de fuerte ortogonalidad, dejando así que los espacios de Hilbert interaccionen. En el sentido variacional, la eliminación de una restricción sólo puede conducir a una mejoría en la energía.

2) La forma de la función de onda para el caso general de un sistema de cuatro electrones tiene la forma

$$\Psi(1,2,3,4) = \sum_{\rho} \phi_{\rho}^{\{2^2\}}(1,2,3,4)\, C_{\rho} \qquad (6.8)$$

donde

$$\phi_{\rho}^{\{2^2\}}(1,2,3,4) = A(S_2)\Lambda_{\mu}^{\rho}(1,2)\Lambda_{\nu}^{\rho}(3,4) \qquad (6.9)$$

Es claro que en principio, se puede hacer una expansión de este tipo para realizar un cálculo análogo al de interacción de configuraciones. Para efectuar tal cálculo habrá que determinar no sólo términos diagonales al usar (6.8) para las funciones APG, como se hizo en este trabajo, sino también términos no diagonales.

Aunque el esfuerzo que requieren estas mejoras depende del criterio del investigador y los resultados del modelo, los pasos a seguir se encuentran en este trabajo.

B. Conclusiones

Se desarrolló el formalismo matemático de un modelo

autoconsistente de sistemas de 2N electrones, en el cual, la función de onda consiste de un producto de geminales, donde cada geminal esta formado de una expansión natural cuyos orbitales naturales son ortonormales. Se ha removido la condición de fuerte ortogonalidad entre geminales. El precio de remover esta restricción es alto si se procede manualmente como se ha hecho aquí. La deducción de la expresión para la energía total es algo tediosa en vista de que el número de generadores de coconjuntos se da por $(2N)!/2^N$, donde N es el número de pares.

Se implemento el modelo APG a un programa de computo que determina los geminales y la energía total del átomo de Be. Este programa se verifico por medio del cálculo de los eigenvalores de H_R usando dos métodos: Diagonalización de Jacobi y la determinación directa usando la relación:

$$\varepsilon_\mu = \sum_{k,\ell} c_k^\mu c_\ell^\mu \langle \chi_k^\mu \chi_k^\mu | H_R | \chi_\ell^\mu \chi_\ell^\mu \rangle$$

Se efectúo un análisis completo de la densidad de los geminales para encontrar los que describen adecuadamente la densidad de Be. A continuación presentamos los resultados del análisis:

i) El criterio de elegir geminales de baja energía no es adecuado.

ii) La construcción de la función APG con geminales que describen la densidad del átomo, no garantiza buenos resultados para la energía total.

Los resultados del análisis sugieren algunas alternativas:

i) Determinar los eigenvalores del Hamiltoniano bielectrónico por medio de un cálculo independiente, con el fin de comprobar los resultados del programa.

ii) En caso de comprobar los resultados mediante el cálculo mencionado anteriormente, podrían optimizarse los geminales mediante interacción de configuraciones en cada geminal.

Aunque prematuro, cabe mencionar algunos resultados de otros métodos para comparaciones en el futuro. Ruedenberg y Miller [3], usando un modelo APSG extendido al estilo del método de interacción de configuraciones, recuperaron el 94% de la energía de correlación total de Be, correspondiente a un error de 2.5 Kcal, comparado con el 90% (5 Kcal de error) que obtuvieron en su aproximación de orden cero.

En el contexto del modelo APG, Roeggen [28] usando un método de momentos, recuperó el 37% de la energía de correlación molecular en amoniaco, comparado con el 33% que recupera la mejor función APSG. McWeeny [29], en una extensión de la teoría de funciones grupales hacia funciones grupales no ortogonales, mostró que en el caso de Berilio la restricción de fuerte ortogonalidad no es muy severa.

APENDICE

A. Espacios Vectoriales Irreducibles y Representaciones

Sea $\Gamma^{\nu}(A)$, la representación matricial del álgebra A en la base ν. Una transformación de similaridad de la representación $\Gamma^{\nu}(A)$ por una matriz de transformación [T]

$$\Gamma^{\nu}(A) = [T]^{-1}\,\Gamma^{\nu}(A)[T]\,, \tag{I.1}$$

implica una transformación de la base del espacio vectorial asociado

$$V : B(T\nu) = \{|T\nu;j>,\ j = 1 \text{ a } f^{\nu}>\}, \tag{I.2}$$

donde

$$|T\nu;j> = \sum_{i} |\nu;i>[T]_{ij}\ ; \tag{I.3}$$

y a su vez, una transformación de la base implica una transformación de similaridad de una representación de esa base. Esto es

$$\Gamma^{T\nu}(A) \longleftrightarrow V : B(T\nu) \tag{I.4}$$

Una representación reducible $\Gamma^{\nu}(A)$, es una representación para la cual existe una matriz de transformación [T], tal que la representación matricial transformada, esta diagonalizada en bloques. Simbolicamente

$$\Gamma^{T\nu}(A) = \Gamma^{\nu_1}(A) \oplus \Gamma^{\nu_2}(A) \tag{I.5}$$

La reducción de una representación, implica la reducción de los espacios vectoriales asociados, en una suma de subespacios invariantes de A. Así

$$\Gamma^{\nu}(A) \xrightarrow{T} \Gamma^{T\nu}(A) = \Gamma^{\nu_1}(A) \oplus \Gamma^{\nu_2}(A) \longleftrightarrow V : B(\nu) \xrightarrow{T} B(T\nu)$$

$$= V(\nu_1) \oplus V(\nu_2)\,, \tag{I.6}$$

en donde

$$X\,V(\nu_1) = V(\nu_1) \quad y \quad X\,V(\nu_2) = V(\nu_2)\,, \quad X \in A \tag{I.7}$$

Una representación irreducible de un álgebra, es una representación tal que no existe una transformación de similaridad que diagonalice en forma de bloques. Un espacio vectorial irreducible de un álgebra, es un espacio vectorial tal que no existe una transformación de la base, la cual lo reduzca a una suma directa de subespacios invariantes. Por tanto, la representación de un álgebra es irreducible, si y sólo si, el espacio vectorial asociado es irreducible.

Sea $\Gamma^{\alpha}(A)$, una representación irreducible de dimensiónes $f^{\alpha}x\ f^{\alpha}$. La reducción completa de la representación de dimensión $f^{\nu}x\ f^{\nu}$, se escribe como

$$\Gamma^{\nu}(A) = \sum_{\alpha} \oplus f^{\nu;\alpha}\, \Gamma^{\alpha}(A) \qquad (I.8)$$

donde la frecuencia $f^{\nu;\alpha}$, es el número de veces que $\Gamma^{\alpha}(A)$ ocurre en $\Gamma^{\nu}(A)$. La transformación de una base, la cual reduce el espacio vectorial a una suma de directa de subespacios irreducibles con respecto a un álgebra, se conoce como "adaptación simétrica". La reducción completa con respecto a A del espacio vectorial correspondiente, se escribe como

$$V(\nu) : B(\nu) = \sum_{\alpha} \sum_{\sigma}^{f^{\nu\alpha}} \oplus V(\nu;\sigma\alpha) : B(\nu;\sigma\alpha) , \qquad (I.9)$$

donde

$$V(\nu;\sigma\alpha) : B(\nu;\sigma\alpha) = \{ |\nu;\sigma\alpha r\rangle , \; r = 1 \text{ a } f^{\alpha} \} \qquad (I.10)$$

Los $|\nu;\sigma\alpha\, r\rangle$ son los kets adaptados simétricamente donde r es el índice de degeneración. La dimensión de (I.9) es

$$f^{\nu} = \sum_{\alpha} f^{\nu;\alpha}\; f^{\alpha} \qquad (I.11)$$

y $B(\nu;\sigma\alpha)$ es la base de una representación irreducible.

B. Grupo Simétrico

El álgebra del grupo simétrico :

$$A(S_N) = \{X, Y, Z, \ldots\} , \qquad (I.12)$$

es un álgebra asociativa con una base

$$\eta(S_N) = \{P_a , \; a = 1 \text{ a } N!\} , \qquad (I.13)$$

compuesta de N! operadores de permutación P_a, sobre un espacio producto de rango N. Los elementos en $\eta(S_N)$ forman un grupo. Un elemento en $A(S_N)$ se define como

$$X = \sum_{a}^{N!} (X)_a \; P_a \; , \; (X)_a \in C \qquad (I.14)$$

Los invariantes $I = \{I_j\}$ y los espacios vectoriales irreducibles $V(\alpha)$ de $A(S_N)$ se etiquetan por medio de particiones de N. Una partición se denota por

$$\{\gamma\} = \{\gamma', \gamma^2, \ldots, \gamma^N\}, \quad \gamma' \geq \gamma^2 \geq \ldots \gamma^N \geq 0 \qquad (I.15)$$

en donde $\sum_{k}^{N} \gamma^k = N$. Denotamos por q(N) el número de particiones de N

N	q(N)	{γ}
1	1	{1}
2	2	{1,1} = {1²}
		{2}

Una permutación P_a de $A(S_N)$, puede representarse por un arreglo de los enteros, uno a N, subdividido en conjuntos disjuntos llamados ciclos. La estructura cíclica de una

permutación es una partición :

$$(\rho) = (\rho^1, \rho^2, \ldots, \rho^k)$$

$$= (\ldots h^{\rho_h}, \ldots, 2^{\rho_2}, 1^{\rho_1}) \ , \qquad (I.16)$$

en donde ρ^k es el número de enteros en el k-ésimo ciclo, y ρ_k es el número de ciclos conteniendo h enteros. El número n_ρ de permutaciones con estructura ciclica (ρ), se da por .

$$n_\rho = \frac{N!}{(1^{\rho_1}\rho_1!)(2^{\rho_2}\rho_2!)\ldots} \qquad (I.17)$$

N	(ρ)	n_ρ	$P_a \in (\rho)$
1	(1)	1	I
2	(1^2)	1	I
	(2)	1	(12)

Los subespacios irreducibles $V(\alpha)$ de $A(S_N)$, tambien se caracterizan por medio de una partición. Esto és

$$\alpha = p(\lambda) = [\lambda] = [\lambda^1, \lambda^2, \ldots, \lambda^N] \qquad (I.18)$$

La partición $[\lambda]$, la cual caracteriza a los subespacios irreducibles del $A(S_N)$, se representa graficamente por un diagrama de Young $YD[\lambda]$, el cual es un arreglo de cajas tal que λ^k es el número de cajas en la k-ésima fila

N	$[\lambda]$	$YD[\lambda]$
1	$[1]$	
2	$[1^2]$	
	$[2]$	

Denotamos un espacio vectorial irreducible de $A(S_N)$ por

$$v([\lambda]) : \{|[\lambda]r>, \ r = 1 \text{ a } f^{[\lambda]}\} \qquad (I.19)$$

donde $f^{[\lambda]}$ es la dimensión de $V([\lambda])$.

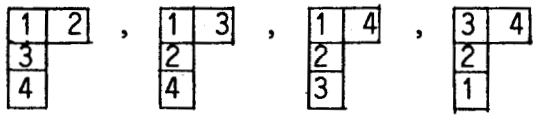
N	$[\lambda]$	$f^{[\lambda]}$
1	$[1]$	1
2	$[1^2]$	1
	$[2]$	1

La dimensión $f^{[\lambda]}$ de $V([\lambda])$, puede conocerse por medio de tablas standard de Young. Una tabla de Young $YT[\lambda]$, es un $YD[\lambda]$ en el cual las N cajas se llenan con los primeros N enteros, uno por caja y en orden arbitrario. Una $YT[\lambda]$ se denota por $T_r^{[\lambda]}$ donde r es un indice que representa un simbolo de Yamanouchi,

$$r \rightarrow (i(N)\ldots i(j)\ldots i(1)) \qquad (I.20)$$

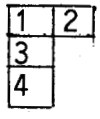
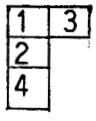
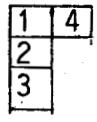
En donde i(j), es la fila de $T_r^{[\lambda]}$ en la cual aparece el entero j.

Por ejemplo, en $[\lambda] = [2,1^2]$ tenemos que

$T_r^{[2,1^2]} =$  , etc.

r = (3211), (3121), (1321), (1123), etc.

Una tabla standard de Young SYT[λ] es una YT[λ] tal que los enteros están en orden ascendente, a lo largo en las filas y hacia abajo en las columnas. Denotamos el número de SYT[λ] por $f^{[\lambda]}$. Ordenamos las SYT[λ] en el orden de sus simbolos de Yamanouchi tal que r < r' si i(1) < i(1)', o para i(1) = i(1)', si i(2) < i(2)', etc. Denotamos la primera SYT[λ] por $T_1^{[\lambda]}$, la segunda por $T_2^{[\lambda]}$, y la última por $T_{f^{[\lambda]}}^{[\lambda]}$. En el ejemplo anterior tenemos

N	[λ]	YD[λ]	$f^{[\lambda]}$	$T_1^{[\lambda]}$	$T_2^{[\lambda]}$	$T_3^{[\lambda]}$
4	$[2,1^2]$		3			
				(3211)	(3121)	(1321)

Los vectores de base de un espacio vectorial irreducible a $A(S_N)$, están simétricamente adaptados al $A(S_N)$. En consecuencia, para $V([\lambda]) : \{|[\lambda]r>, r = 1 \text{ a } f^{[\lambda]}\}$

$$P_a|[\lambda]r> = \sum_{r'r} [P_a]^{[\lambda]}_{r'r} |[\lambda]r'> \qquad (I.21)$$

donde $[P_a]^{[\lambda]}_{r'r}$ es el (r'r)-ésimo elemento en la matriz $[P_a]^{[\lambda]}$ de dimensión $f^\lambda x\ f^\lambda$, la cual representa a P_a en $r^{[\lambda]}$ de $A(S_N)$.

N	[λ]	$f^{[\lambda]}$	$[P_a]^{[\lambda]}$	
1			$P_a = I$	
	[1]	1	1	
2			$P_a = I$	(12)
	$[1^2]$	1	1	-1
	[2]	1	1	1

El caracter de la matriz $[P_a]^{[\lambda]}$, donde P_a tiene estructura cíclica (ρ), se denota por $\chi^{[\lambda]}_{(\rho)}$

N	[λ]	$\chi^{[\lambda]}_{(\rho)}$	
1		$(\rho) = (1)$	
	1	1	
2		$(\rho) = (1^2)$	(2)
	$[1^2]$	1	-1
	[2]	1	1

En la construcción de kets adaptados simétricamente,

consideramos el siguiente espacio vectorial

$$V\{\gamma\} : B\{\gamma\} = \{|\{\gamma\};j>,\ j = 1 \text{ a } f^{\{\gamma\}}\}, \qquad (I.22)$$

donde

$$|\{\gamma\};j>= P_a|\{\gamma\}> \qquad (I.23)$$

Aquí $|\{\gamma\}>$, llamado ket primitivo, se define por

$$|\{\gamma\}>=|\ a>>...|\ b\ >...|\ c\ >... \qquad (I.24)$$

y $V\{\gamma\}$ se caracterizan por la invariancia :

$$\{\gamma\} = \{\gamma^a\gamma^b,\gamma^c,...\gamma\ \}\ ,\quad \gamma^a \geq \gamma^b \geq ... \qquad (I.25)$$

en donde γ^a, γ^b, etc. son los números de $|a>$, $|b>$, etc. en $|\{\gamma\}>$. La dimensión de $V\{\gamma\}$ es

$$f^{\{\gamma\}}= N!/\gamma^a!\gamma^b!... \qquad (I.26)$$

N	$\{\gamma\}$	$\lvert\{\gamma\}>$	$f^{\{\gamma\}}$	$B\{\gamma\}$
1	$\{1\}$	$\lvert a>$	1	$\{\lvert a>\}$
2	$\{1^2\}$	$\lvert a>\lvert b>$	2	$\{\lvert a>\lvert b>, \lvert b>\lvert a>\}$
	$\{2\}$	$\lvert a>\lvert a>$	1	$\{\lvert a>\lvert a>\}$

$B\{\gamma\}$ provee una representación f^γ x f^γ

$$\Gamma^{\{\gamma\}}(S) = \{[P_a]^\gamma,\ a = 1 \text{ a } N!\}, \qquad (I.27)$$

en donde $[P_a]^\gamma$ se determina por medio de la ecuación maestra

$$P_a|\{\gamma\}j> = \sum_{j'} [P_a]^\gamma_{j'j}\ |\{\gamma\}j'>\}, \qquad (I.28)$$

en donde $[P_a]^\gamma_{j'j}$ es el (j'j)-ésimo elemento en $[P_a]^\gamma$. Por ejemplo, en $B\{1^2\} = \{|a>|b>,|b>|a>\}$ tenemos

$$[I]^{\{1^2\}}= \begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix} \qquad [(12)]^{\{1^2\}}= \begin{bmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{bmatrix}$$

El caracter de la matriz $[P_a]$, donde P_a tiene estructura cíclica (ρ), se denota por $\chi^{\{\gamma\}}_{(\rho)}$

N	$\lvert\{\gamma\}>$	$\{\gamma\}$	$\chi^{\{\gamma\}}_{(\rho)}$
1			$(\rho) = (1)$
	$\lvert a>$	$\{1\}$	1
2			$(\rho) = (1^2)$ (2)
	$\lvert a>\lvert b>$	$\{1^2\}$	2 0
	$\lvert a>\lvert a>$	$\{2\}$	1 1

El espacio vectorial $V\{\gamma\}$, es un espacio vectorial invariante a $A(S_N)$, pero no necesariamente irreducible. Por adaptación simétrica, obtenemos de la base $B\{\gamma\}$ una reducción a una suma

de subespacios vectoriales irreducibles. Así

$$V\{\gamma\} = \sum_{s}^{f^{\gamma;\lambda}} \sum_{[\lambda]} \oplus V(\{\gamma\};s[\lambda]) \ , \qquad (I.29)$$

donde

$$V(\{\gamma\};s[\lambda]) : \{|\{\gamma\};s[\lambda]r>, \ r = 1 \text{ a } f^{[\lambda]}\}, \qquad (I.30)$$

y

$$f^{\{\gamma\};[\lambda]} = (1/N!)\sum_{(\rho)} n_{(\rho)} \chi^{\{\gamma\}}_{(\rho)} \chi^{[\lambda]}_{(\rho)} \qquad (I.31)$$

es la frecuencia de ocurrencia en $V\{\gamma\}$ de un espacio vectorial irreducible caracterizado por $[\lambda]$. La dimensión para el espacio vectorial $V\{\gamma\}$ es

$$f^{\{\gamma\}} = \sum_{[\lambda]} f^{\{\gamma\};[\lambda]} f^{[\lambda]} \qquad (I.32)$$

N	$\{\gamma\}$	$\lvert\{\gamma\}>$	$f^{\{\gamma\}}$	$f^{\{\gamma\};[\lambda]}$	
1				$[\lambda] = [1]$	
	$\{1\}$	$\lvert a>$	1	1	
2				$[\lambda] = [1^2]$	$[2]$
	$\{1^2\}$	$\lvert a>\lvert b>$	2	1	1
	$\{2\}$	$\lvert a>\lvert a>$	1	0	1

Los kets adaptados simétricamente a $A(S_N)$, pueden construirse a partir de $B\{\gamma\}$ por varios métodos, de los cuales mencionaremos sólo el que concierne a operadores de proyección.

A partir de las ecuaciones (I.29) y (I.30), podemos descomponer un ket de $V\{\gamma\}$ en una suma de kets irreducibles

$$|\{\gamma\}> = \sum_{\lambda'} \sum_{j}^{f^{\lambda'}} |\{\gamma\};[\lambda]\ j> \qquad (I.33)$$

y consideraremos la posibilidad de extraer un ket simétricamente adaptado, digamos el k-ésimo de la $[\lambda]$-ésima representación irreducible por medio de algún operador $O(k,[\lambda])$

$$O(k,[\lambda])|\{\gamma\}> = |\{\gamma\};[\lambda]k> \qquad (I.34)$$

Para conocer la forma que debe tener este operador, hacemos uso de la ecuación maestra y del gran teorema de la ortogonalidad

$$P_a|\{\gamma\}> = \sum_{\lambda'} \sum_{j}^{f^{\lambda'}} P_a|\{\gamma\};[\lambda']j> = \sum_{\lambda'} \sum_{j}^{f^{\lambda'}} \sum_{j'} |\{\gamma\};[\lambda']j'> \Gamma^{[\lambda']}_{j'j}(a)$$

si ahora multiplicamos por $\Gamma^{[\lambda]*}_{kk}(a)$ y sumamos sobre la operación (a), tendremos

$$\sum_{a} \Gamma^{[\lambda]*}_{kk}(a)\ P_a|\{\gamma\}> = \sum_{\lambda'} \sum_{j}^{f^{\lambda'}} \sum_{j'} |\{\gamma\};[\lambda']j'> \left(\sum_{a} \Gamma^{*[\lambda]}_{kk}(a) \Gamma^{[\lambda']}_{j'j}(a)\right)$$

$$= \sum_{\lambda'} \sum_{\beta} \sum_{\beta'}^{f^{\lambda'}} \{\gamma\}; [\lambda] j' > (N!/f^{[\lambda]}) \delta(\lambda', \lambda) \delta_{j'k} \delta_{\beta k})$$

$$(f^{[\lambda]}/N!) \sum_{a} \Gamma^{*[\lambda]}_{kk}(a) \; P_a \, |\{\gamma\}> = |\{\gamma\}; [\lambda] k > \qquad (I.35)$$

De este resultado podemos observar que

$$O([\lambda], k) = P^{[\lambda]}_{kk}$$

$$= (f^{[\lambda]}/N!) \sum_{a} \Gamma^{*[\lambda]}_{kk}(a) P_a \qquad (I.36)$$

donde $\Gamma^{*[\lambda]}_{kk}(a)$ es el k-ésimo elemento diagonal de la matriz correspondiente a la operación (a) en la [λ]-ésima representación irreducible. Además, podemos probar que este operador es idempotente

$$P^{[\lambda]}_{kk} P^{[\lambda']}_{\ell\ell} = (f^{\lambda} f^{\lambda'}/N!^2) \sum_{a} \sum_{b}^{f^{\lambda}} \Gamma^{[\lambda]}_{kk}(a^{-1}) \Gamma^{[\lambda']}_{\ell\ell}(b^{-1}) \; P_a P_b$$

Sea $P_a \, P_b = P_c$; entonces $P_a^{-1} = P_b \, P_c^{-1}$. De esta forma

$$P^{[\lambda]}_{kk} P^{[\lambda']}_{\ell\ell} = (f^{\lambda} f^{\lambda'}/N!^2) \sum_{b,c} \Gamma^{\lambda}_{kk}(bc^{-1}) \Gamma^{\lambda'}_{\ell\ell}(b^{-1}) \; P_c$$

$$= (f^{\lambda'}/N!) \sum_{m} \{ \sum_{b,} \Gamma^{\lambda}_{km}(b) \Gamma^{\lambda'}_{\ell\ell}(b^{-1}) \} (f^{\lambda}/N!) \sum_{c} \Gamma^{\lambda}_{mk}(c^{-1}) \; P_c$$

$$= (f^{\lambda'}/N!) [(N!/f^{\lambda}) \delta(\lambda, \lambda') \delta_{k\ell} \delta_{m\ell}] \; P^{[\lambda]}_{km}$$

$$= \delta(\lambda, \lambda') \delta_{k\ell} \; P^{[\lambda]}_{k\ell}, \qquad (I.37)$$

en donde hemos usado el hecho de que las representaciones son unitarias. De este resultado y (I.35), concluimos que $P^{[\lambda]}_{kk}$ es un proyector. Ahora bien, una suma de proyectores es tambien un proyector

$$P[\lambda] = \sum_{k} P^{[\lambda]}_{kk}$$

$$= (f^{\lambda}/N!) \sum_{a} \sum_{k} \Gamma^{*[\lambda]}_{kk}(a) P_a$$

$$= (f^{\lambda}/N!) \sum_{a} \chi^{*\lambda}(a) P_a \quad , \qquad (I.38)$$

en donde $\chi^{*\lambda}(a)$, es el caracter de la matriz correspondiente a la operación (a) en la [λ]-ésima representación irreducible. La prueba de que P^{λ} es idempotente, es directa.

C. Grupo de Invariancia

Un subgrupo $\hat{G}$ de G, es un subconjunto de G cuyos elementos satisfacen los axiomas del grupo. Sea

$$G = \{G_k, \; k = 1 \text{ a } g\} \; , \qquad (I.39)$$

un grupo de orden g , y sea

$$\hat{G} = \{\hat{G}_k, \; k = 1 \text{ a } \hat{g} \}, \qquad (I.40)$$

un subgrupo de G de orden $\hat{g}$. El número $g/\hat{g}$ se conoce como el índice de G con respecto a $\hat{G}$.

G puede descomponerse en una suma directa de coconjuntos izquierdos (ó derechos) de G con respecto a $\hat{G}$.

$$\hat{G} = L' \oplus L^2 \oplus L^3 \oplus \ldots \oplus L^{g/\hat{g}} \qquad (I.41)$$

Denotaremos los elementos del j-ésimo coconjunto izquierdo por

$$L^j = \{L_1^j, \ldots, L_{\hat{g}}^j\} \qquad (I.42)$$

donde

$$L_a^j = L_1^j \hat{G}_a = G_k \qquad (I.43)$$

y L_1^j se conoce como un generador para el j-ésimo coconjunto izquierdo. Cualquier elemento de un coconjunto puede servir como un generador de coconjuntos. Tomaremos el primer coconjunto como el subgrupo

$$L' = \hat{G} \qquad (I.44)$$

Los coconjuntos restantes no son grupos.

El espacio producto de N-ésimo rango $V\{\gamma\}$, ecuación (I.22); esta caracterizado por su invariancia, ecuación (I.25). La invariancia $\{\gamma\}$, define un grupo de invariancia G^γ

$$G^{\{\gamma\}} = S_\gamma^a \otimes S_\gamma^b \otimes \ldots \qquad (I.45)$$

de orden

$$g^{\{\gamma\}} = \gamma^a!\gamma^b! \ldots ,$$

bajo el cual $|\{\gamma\}>$ es invariante. Así

$$G_i^\gamma |\{\gamma\}> = |\{\gamma\}> \ , \quad G_i^\gamma \in G^{\{\gamma\}} \qquad (I.46)$$

$G^{\{\gamma\}}$ es un subgrupo de S para el cual el índice es

$$f^{\{\gamma\}} = \frac{N!}{g^\gamma} = \frac{N!}{\gamma^a!\gamma^b! \ldots} \qquad (I.47)$$

Los $f^{\{\gamma\}}$ generadores de coconjuntos $L_1^{\{\gamma\}}$ de S con respecto a $G^{\{\gamma\}}$ son suficientes para generar, del ket primitivo $|\{\gamma\}>$, la base del espacio vectorial $V\{\gamma\}$. Así

$$L_1^{\gamma;j} |\{\gamma\}> = |\{\gamma\};j> \qquad (I.48)$$

Se sigue entonces, que la dimensión de $V\{\gamma\}$ es igual al índice de S_N con respecto a $G^{\{\gamma\}}$.

D. Antisimetrizador de Geminales

El problema consiste en encontrar un operador que proyecte la

componente antisimétrica del producto de geminales. Para encontrarlo, descomponemos la [Λ]-ésima representación irreducible correspondiente a la operación (G), donde G es un elemento de $G^{\{\gamma\}}$. De la ecuación (I.8), tenemos

$$\Gamma^{[\Lambda]}(G) = \sum_{[\lambda]} f^{\Lambda;\lambda}\Gamma^{[\lambda]}(G) , \quad \forall\, G_i \in G^{\{\gamma\}} \tag{I.49}$$

De este resultado es fácil mostrar que

$$\sum_i G_i \overset{*}{\chi}{}^{\Lambda}(G) = \sum_{[\lambda]} f^{\Lambda;\lambda} \sum_i \chi^{\lambda}(G) G_i \tag{I.50}$$

Si ahora sumamos a ambos lados de (I.50), los elementos que no pertenecen a $G^{\{\gamma\}}$, tendremos

$$\sum_{S\notin G} S \overset{*}{\chi}{}^{\Lambda}(S) + \sum_i G_i \overset{*}{\chi}{}^{\Lambda}(G) = \sum_{S\notin G} S \overset{*}{\chi}{}^{\Lambda}(S) + \sum_{[\lambda]} f^{\Lambda;\lambda} \sum_i \overset{*}{\chi}{}^{\lambda}(G) G_i \tag{I.51}$$

Y debido a que

$$\{S\} \cup \{G\} = \{P_a , a = 1 \text{ a } N!\} = \eta(S_N) \tag{I.52}$$

el lado izquierdo en (I.51) es un proyector, ecuación (I.38), al multiplicar por un factor apropiado. De esta forma

$$P^{\Lambda} = (f^{\Lambda}/N!) \sum_a \overset{*}{\chi}{}^{\Lambda}(a) P_a \tag{I.53a}$$

$$= (f^{\Lambda}/N!)\left[\sum_{S\notin G} S \overset{*}{\chi}{}^{\Lambda}(S) + g^{\gamma} \sum_{[\lambda]} (f^{\Lambda;\lambda}/f^{\Lambda}) E^{\Lambda}\right] \tag{I.53b}$$

en donde

$$E^{\Lambda} = (f^{\Lambda}/g^{\gamma}) \sum_i \overset{*}{\chi}{}^{\Lambda}(G) G_i \tag{I.54}$$

A partir del resultado (I.43), podemos generar los elementos que no pertenecen a G^{γ}, primer término en (I.53b), por medio de los generadores de coconjuntos L_r y los elementos $G_i \in G^{\gamma}$. Así

$$P^{\Lambda} = (f^{\Lambda}/N!)\left[\sum_{r\neq 0}^{f^{\gamma}} \sum_i^{g^{\gamma}} \overset{*}{\chi}{}^{\Lambda}(L_r G_i) L_r G_i + g^{\gamma} \sum_{\lambda} (f^{\Lambda;\lambda}/f^{\Lambda}) E^{\Lambda}\right] \tag{I.55}$$

Podemos quitar la restricción en (I.55), es decir para $L_r = I$, por medio de la ecuación (I.49) de la siguiente forma :

$$\Gamma^{\Lambda}(G) \equiv \sum_{\lambda} f^{\Lambda;\lambda}\Gamma^{\lambda}(G) \tag{I.56}$$

de donde puede mostrarse que

$$\sum_i \overset{*}{\chi}{}^{\Lambda}(G)\, G_i = \sum_{\lambda} f^{\Lambda;\lambda} \sum_i \overset{*}{\chi}{}^{\lambda}(G)\, G_i$$
$$= g^{\gamma} \sum_{\lambda} (f^{\Lambda;\lambda}/f^{\Lambda})\, E^{\Lambda} \tag{I.57}$$

Por lo tanto, de (I.55) obtenemos

$$P^{\Lambda} = (f^{\Lambda}/N!) \sum_r \overset{*}{\chi}{}^{\Lambda}(L_r G_i)\, L_r G_i \tag{I.58}$$

Debido a que nuestro interés se limita a antisimetrizar una función primitiva, caracterizada por la invariancia $\{\gamma\} = \{2^N\}$, usaremos la representación irreducible $[\Lambda] = [1^N]$, o bien $[\Lambda] = [1^{2N}]$ en el caso de pares. Lo cual reduce el caracter de esta representación unidimensional, a la paridad del operador. De esta forma

$$P^{[1^{2N}]} = 1/(2N)! \sum_r^f \sum_i^g (-)^{P(L_r G_i)} L_r G_i$$

$$= 1/(2N)! \sum_r^f (-)^{P(L)} L_r \sum_i^g (-)^{P(G)} G_i \qquad (I.59)$$

Este operador es equivalente, ecuación (I.53a), al proyector

$$P^{[1^{2N}]} = 1/(2N)! \sum_a (-)^P P_a , \qquad (I.60)$$

para la representación antisimétrica, y esta relacionado al antisimetrizador usual, es decir

$$A = \sqrt{(2N)!}\; P^{[1^{2N}]} \qquad (I.61)$$

Por lo tanto, es conveniente definir el antisimetrizador de geminales, ecuaciones (I.59) y (I.61), de la siguiente forma :

$$A(S_{2N}) = \sqrt{(2N)!}\; P^{[1^{2N}]}$$

$$= \sqrt{g^{\{2^N\}}/(2N)!} \sum_r^f (-)^{P(L)} L_r A^{\{2^N\}} \qquad (I.62)$$

en donde $A^{\{2^N\}}$ es un antisimetrizador intrageminal definido de la siguiente manera

$$A^{\{2^N\}} = 1/\sqrt{g^{\{2^N\}}} \sum_i^g (-)^{P(G)} G_i^{\{2^N\}} \qquad (I.63)$$

A partir de (I.60) y (I.61), se puede mostrar fácilmente que el operador $A(S_{2N})$ es hermítico y cuasi-idempotente. Esto es

$$A(S_{2N})^\dagger = A(S_{2N}), \qquad A(S_{2N})^2 = \sqrt{(2N)!}\; A(S_{2N}) \qquad (I.64)$$

En el caso que nos ocupa, funciones de pares, la función primitiva tiene la forma

$$|\{2^N\}>> = 1(1)1(2)2(3)2(4)\ldots\alpha(2\alpha-1)\alpha(2\alpha)\ldots N(2N-1)N(2N) \qquad (I.65)$$

donde N es el número de pares. Por tanto, de (I.45), el grupo de invariancia se escribe como

$$G^{\{2^N\}} = \{ I,(12) \} \otimes \{ I,(34) \} \otimes \ldots \otimes \{ I,(2N-1,2N) \} , \qquad (I.66)$$

de orden

$$g^{\{2^N\}} = \gamma^1! \gamma^2! \gamma^3! \ldots \gamma^N! = 2!\ 2!\ \ldots\ 2! = 2^N \qquad (I.67)$$

El grupo de invariancia $G^{\{2^N\}}$, es un subgrupo de S_{2N}, para el cual el índice (I.47) es

$$f^{\{2^N\}} = (2N)!/2^N \qquad (I.68)$$

Ahora, consideramos un operador mecano-cuántico $\hat{G}$ que conmuta con el antisimetrizador $A(S_{2N})$. El valor esperado de este operador para la función

$$\Phi = A(S_{2N})|\{2^N\}>, \tag{I.69}$$

esta dado por

$$<G> = \frac{<\Phi|\hat{G}|\Phi>}{<\Phi|\Phi>} ; \tag{I.70}$$

donde

$$<\Phi|\hat{G}|\Phi> = \sqrt{2^N}<\{2^N\}|\hat{G}\sum_{\Gamma}(-)^{P(L)}L_\Gamma A^{\{2^N\}}|\{2^N\}> \tag{I.71}$$

y

$$<\Phi|\Phi> = \sqrt{2^N}<\{2^N\}|\sum_{\Gamma}(-)^{P(L)}L_\Gamma A^{\{2^N\}}|\{2^N\}> \tag{I.72}$$

Si las funciones bielectrónicas en (I.65), son antisimétricas, es decir

$$|\{2^N\}> = f_1(1,2)\ f_2(3,4)\ \ldots\ f_N(2N-1,2N)\ , \tag{I.73}$$

con

$$f_\alpha(2\alpha-1,2\alpha) = -\ f_\alpha(2\alpha,2\alpha-1)\ , \tag{I.74}$$

encontraremos que la función primitiva es eigenfunción del antisimetrizador $A^{\{2^N\}}$; debido a que cualquiera que sea la paridad de G, se cumple

$$(-)^{P(G)}G_i^{\{2^N\}}|\{2^N\}> = \begin{cases}(-)\ f_1(1,2)\ldots f_\alpha(2\alpha,2\alpha-1)\ldots f_N(2N-1,2N)\\ f_i(1,2)\ldots f_\alpha(2\alpha,2\alpha-1)\ldots f_\beta(2\beta,2\beta-1)\ldots f_N(2N-1,2)\end{cases}$$
$$= |\{2^N\}> \tag{I.75}$$

de donde obtenemos el siguiente resultado

$$A^{\{2^N\}}|\{2^N\}> = \sqrt{2^N}|\{2^N\}> \tag{I.76}$$

Por lo tanto, tendremos para (I.70) las siguientes expresiones

$$<\Phi|G|\Phi> = 2^N<\{2^N\}|G\sum_{\Gamma}(-)^{P(L)}L_\Gamma|\{2^N\}> \tag{I.77a}$$

$$<\Phi|\Phi> = 2^N<\{2^N\}|\sum_{\Gamma}(-)^{P(L)}L_\Gamma|\{2^N\}>, \tag{I.77b}$$

en donde el conjunto de generadores de coconjuntos $\{L_\Gamma\}$ está definido por la situación física , es decir, la invariancia $\{2^N\}$ En general, podemos clasificar los generadores de coconjuntos de acuerdo a su estructura cíclica y sus simbolos de Yamanouchi, es decir

r	$T_r^{\{2^N\}}$	$\{L_r\}$
		$(\rho) = (1^{2N})$
(ρ)	$\boxed{2\rho-1 \mid 2\rho}$	I
		$(\rho) = (2, 1^{2N-2})$
$(\sigma\rho)$	$\boxed{\begin{array}{c\|c} 2\rho-1 & 2\rho \\ \hline 2\sigma-1 & 2\sigma \end{array}}$	$(2\rho-1,2\sigma-1),\ (2\rho,2\sigma)$ $(2\rho-1,2\sigma),\ (2\rho-1,2\sigma)$
		$(\rho) = (2^2, 1^{2N-4})$
$(\sigma\sigma\rho\rho)$	$\boxed{\begin{array}{c\|c} 2\rho-1 & 2\rho \\ \hline 2\sigma-1 & 2\sigma \end{array}}$	$(2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\sigma)$
$(\kappa\kappa\sigma\sigma\rho\rho)$	$\boxed{\begin{array}{c\|c} 2\rho-1 & 2\rho \\ \hline 2\sigma-1 & 2\sigma \\ \hline 2\kappa-1 & 2\kappa \end{array}}$	$(2\rho-1,2\sigma-1)(2\sigma,2\kappa),\ (2\sigma-1,2\kappa-1)(2\rho,2\sigma)$ $(2\rho-1,2\kappa-1)(2\rho,2\sigma),\ (2\rho-1,2\sigma-1)(2\rho,2\kappa)$ $(2\rho-1,2\kappa-1)(2\sigma,2\kappa),\ (2\sigma-1,2\kappa-1)(2\rho,2\kappa)$
$(\lambda\lambda\kappa\kappa\sigma\sigma\rho\rho)$	$\boxed{\begin{array}{c\|c} 2\rho-1 & 2\rho \\ \hline 2\sigma-1 & 2\sigma \\ \hline 2\kappa-1 & 2\kappa \\ \hline 2\lambda-1 & 2\lambda \end{array}}$	$(2\rho-1,2\sigma-1)(2\kappa,2\lambda),\ (2\kappa-1,2\lambda-1)(2\rho,2\sigma)$ $(2\rho-1,2\kappa-1)(2\sigma,2\lambda),\ (2\sigma-1,2\lambda-1)(2\rho,2\kappa)$ $(2\rho-1,2\lambda-1)(2\sigma,2\kappa),\ (2\sigma-1,2\kappa-1)(2\rho,2\lambda)$
		etc.

En donde cada fila de $T_r^{\{2^N\}}$ representa las coordenadas de una función bielectrónica, por ende, los generadores de coconjuntos intercambian coordenadas entre filas.

BIBLIOGRAFIA

[1] A.C. Hurley, J. Lennard-Jones y J.A. Pople, Proc. Roy. Soc. Soc. (London) A220, 446 (1953).

[2] P.-O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1474 (1955).

[3] K.J. Miller y K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. 48, 3414 (1968).

[4] E.L. Mehler, K. Ruedenberg y D.M. Silver, J. Chem. Phys. 52, 1174 (1970).

[5] E.L. Mehler, K. Ruedenberg y D.M. Silver, J. Chem. Phys. 52, 1206 (1970).

[6] T.J. Arai, J. Chem. Phys. 33, 95 (1960).

[7] P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. 35, 78 (1961).

[8] V.A. Nicely y J.F. Harrison, J. Chem. Phys. 54, 4363 (1971).

[9] R.J. Blint y W.A. Goddard, J. Chem. Phys. 57, 5296 (1972).

[10] C.L. Pekeris, Phys. Rev. 115, 1216 (1959).

[11] A. Fröman, Phys. Rev. 112, 870 (1958).

[12] J.L. Gâzquez y H.J. Silverstone, J. Chem. Phys. 67, 1887 (1977).

[13] C.F. Bunge, Phys. Rev. A 14, 1965 (1976).

[14] H. Nakatsuji y K. Hirao, Int. J. Quantum. Chem., XX, 1301 (1981).

[15] H. Nakatsuji y K. Hirao, J. Chem. Phys. 75, 6 (1981).

[16]K. Hirao, J. Chem. Phys. 79, 10 (1983).

[17] H. Shull, J. Chem. Phys. 30, 1405 (1959).

[18] J.M. Parks y R.G. Parr, J. Chem. Phys. 28, 335 (1958).

[19] R. McWeeny, Proc. Roy. Soc. (London) A253, 242 (1959).

[20] O. Sinanoğlu, J. Chem. Phys. 36, 706 (1962).

[21] C. Edmiston y M. Krauss, J. Chem. Phys. 42, 1119 (1965).

[22] A. W. Weiss, Phys. Rev. 162, 71 (1967).

[23] P. Palting, Int. J. Quantum Chem., VII, 717 (1973).

[24] F.A. Matsen, Vector Spaces and Algebras for Chemistry and

Physics, Holt. Rinehart y Winston.

[25] P.-O. Löwdin y H. Shull, Phys. Rev., 101, 1730 (1956).

[26] A.D. McLean y Yoshimine, "Tables of Linear Molecule Wave Functions", IBM J. Res. y Devel. 6 (1967)

[27] P. Palting, Progress in Theo. Org. Chem. II, I.G. Csizmadia, 561 (1977).

[28] I. Roeggen, Int. J. Quantum Chem., XIX, 319 (1981).

[29] R. McWeeny y B.T. Sutcliffe, Proc. Roy. Soc. (London) A273, 103 (1963).

DESCRIPCION DE TABLAS Y FIGURAS

TABLAS		Página
I. Energía no relativista para el estado basal del Helio.	...	15
II. Orbitales tipo Slater.	...	47
III. Eigenvalores de H_R.	...	47
IV. Matrices de Transformación U_γ.	...	48
V. Números de Ocupación.	...	50

FIGURAS

1. Densidad del Geminal 1.	...	52
2. Densidad del Geminal 2.	...	52
3. Densidad del Geminal 3.	...	53
4. Densidad del Geminal 4.	...	53
5. Densidad del Geminal 5.	...	54
6. Densidad del Geminal 6.	...	54
7. Densidad del Geminal 7.	...	55
8. Densidad del Geminal 8.	...	55
9. Densidad del Geminal 9.	...	56
10. Densidad del Geminal 10.	...	56
11. Densidad del Geminal 11.	...	57
12. Densidad del Geminal 12.	...	57
13. Densidad del Geminal 13.	...	58
14. Densidad del Geminal 14.	...	58
15. Densidad del Geminal 15.	...	59
16. Densidad de la capa K. Funciones HF	...	59
17. Densidad de la capa L. Funciones HF	...	60
18. Densidad de Be. Funciones HF	...	60