# Breve introducción a segunda cuantización

Arturo Sauza de la Vega, Alberto Fernández Alarcón y Tomás Rocha Rinza

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,
tomasrocharinza@gmail.com

17 de septiembre de 2016

Sea $\{\chi_P(\mathbf{x})\}$ un conjunto de espín orbitales ortonormales. Considérese un determinante de Slater de $N$ electrones formado por $N$ funciones $\chi_P$:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix},$$

# Espacio de Fock

Sea $\{\chi_P(\mathbf{x})\}$ un conjunto de espín orbitales ortonormales. Considérese un determinante de Slater de $N$ electrones formado por $N$ funciones $\chi_P$:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix},$$

Cada uno de estos determinantes de Slater se asocia con un vector de número de ocupación

$$|\mathbf{I}\rangle = |I_1\, I_2\, \ldots\, I_{M-1}\, I_M\rangle \quad \text{donde} \quad I_P = \begin{cases} 0 \text{ si } \phi_P \text{ está desocupado} \\ 1 \text{ si } \phi_P \text{ está ocupado} \end{cases}$$

Por ejemplo, si $M = 3$ los vectores de número de ocupación son

$$
\begin{array}{cccc}
 & |1\,0\,0\rangle & |1\,1\,0\rangle & \\
|0\,0\,0\rangle & |0\,1\,0\rangle & |1\,0\,1\rangle & |1\,1\,1\rangle \\
 & |0\,0\,1\rangle & |0\,1\,1\rangle &
\end{array}
$$

Por ejemplo, si $M = 3$ los vectores de número de ocupación son

$$
\begin{array}{cccc}
 & |1\,0\,0\rangle & |1\,1\,0\rangle & \\
|0\,0\,0\rangle & |0\,1\,0\rangle & |1\,0\,1\rangle & |1\,1\,1\rangle \\
 & |0\,0\,1\rangle & |0\,1\,1\rangle &
\end{array}
$$

o si $M = 4$, entonces los vectores de número de ocupación son

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & |1\,1\,0\,0\rangle & & \\
 & |1\,0\,0\,0\rangle & |1\,0\,1\,0\rangle & |1\,1\,1\,0\rangle & \\
 & |0\,1\,0\,0\rangle & |1\,0\,0\,1\rangle & |1\,1\,0\,1\rangle & \\
|0\,0\,0\,0\rangle & |0\,0\,1\,0\rangle & |0\,1\,1\,0\rangle & |1\,0\,1\,1\rangle & |1\,1\,1\,1\rangle \\
 & |0\,0\,0\,1\rangle & |0\,1\,0\,1\rangle & |0\,1\,1\,1\rangle & \\
 & & |0\,0\,1\,1\rangle & &
\end{array}
$$

Por ejemplo, si $M = 3$ los vectores de número de ocupación son

$$
\begin{array}{cccc}
 & |1\,0\,0\rangle & |1\,1\,0\rangle & \\
|0\,0\,0\rangle & |0\,1\,0\rangle & |1\,0\,1\rangle & |1\,1\,1\rangle \\
 & |0\,0\,1\rangle & |0\,1\,1\rangle &
\end{array}
$$

o si $M = 4$, entonces los vectores de número de ocupación son

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & |1\,1\,0\,0\rangle & & \\
 & |1\,0\,0\,0\rangle & |1\,0\,1\,0\rangle & |1\,1\,1\,0\rangle & \\
 & |0\,1\,0\,0\rangle & |1\,0\,0\,1\rangle & |1\,1\,0\,1\rangle & \\
|0\,0\,0\,0\rangle & & & & |1\,1\,1\,1\rangle \\
 & |0\,0\,1\,0\rangle & |0\,1\,1\,0\rangle & |1\,0\,1\,1\rangle & \\
 & |0\,0\,0\,1\rangle & |0\,1\,0\,1\rangle & |0\,1\,1\,1\rangle & \\
 & & |0\,0\,1\,1\rangle & &
\end{array}
$$

$$2^M = \sum_{N=0}^{M} \binom{M}{N} = \sum_{N=0}^{M} \frac{M!}{(M-N)!N!}$$

Base del espacio de Fock.

# Base ortonormal

Base ortonormal $\langle \mathbf{k} \,|\mathbf{l}\rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{l}} = \prod_P \delta_{k_P l_P}$
Nótese

- Se extiende el producto escalar para determinantes de Slater con números distintos de electrones

# Base ortonormal

Base ortonormal $\langle \mathbf{k} \, | \mathbf{l} \rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{l}} = \prod_P \delta_{k_P l_P}$
Nótese

- Se extiende el producto escalar para determinantes de Slater con números distintos de electrones
- $|\mathrm{vac}\rangle = |0\,0\,0 \cdots 0\rangle$ no es el vector **0** del campo escalar $\langle \mathrm{vac} \, | \mathrm{vac} \rangle = 1$

# Base ortonormal

Base ortonormal $\langle \mathbf{k} \,|\mathbf{l}\rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{l}} = \prod_P \delta_{k_P l_P}$
Nótese

- Se extiende el producto escalar para determinantes de Slater con números distintos de electrones
- $|\mathrm{vac}\rangle = |0\,0\,0\cdots 0\rangle$ no es el vector **0** del campo escalar
  $\langle \mathrm{vac}\,|\mathrm{vac}\rangle = 1$

Una aproximación a la función de onda de un estado electrónico se escribe como

$$|\mathbf{c}\rangle = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \,|\mathbf{k}\rangle$$

Operadores de creación y aniquilación.

$$\hat{a}_P^\dagger |\mathbf{k}\rangle = (1 - k_P)\Gamma_P^{\mathbf{k}} |k_1 \, k_2 \ldots 1_P \ldots k_\mu\rangle$$
$$\hat{a}_P |\mathbf{k}\rangle = k_P \Gamma_P^{\mathbf{k}} |k_1 \, k_2 \ldots 0_P \ldots k_\mu\rangle$$
$$\text{con} \quad \Gamma_P^{\mathbf{k}} = \prod_{Q=1}^{P-1} (-1)^{k_Q}$$

Operadores de creación y aniquilación.

$$\widehat{a}_P^\dagger \left|\mathbf{k}\right\rangle = (1 - k_P)\Gamma_P^{\mathbf{k}} \left|k_1\, k_2 \ldots 1_P \ldots k_\mu\right\rangle$$

$$\widehat{a}_P \left|\mathbf{k}\right\rangle = k_P \Gamma_P^{\mathbf{k}} \left|k_1\, k_2 \ldots 0_P \ldots k_\mu\right\rangle$$

$$\text{con} \quad \Gamma_P^{\mathbf{k}} = \prod_{Q=1}^{P-1} (-1)^{k_Q}$$

A notar:

- $\widehat{a}_P^\dagger$ coloca un electrón en la $P$-ésima posición si está desocupada. Si está ocupada, arroja como resultado cero.

Operadores de creación y aniquilación.

$$\widehat{a}_P^\dagger \, |\mathbf{k}\rangle = (1 - k_P)\Gamma_P^{\mathbf{k}} \, |k_1 \, k_2 \ldots 1_P \ldots k_\mu\rangle$$
$$\widehat{a}_P \, |\mathbf{k}\rangle = k_P \Gamma_P^{\mathbf{k}} \, |k_1 \, k_2 \ldots 0_P \ldots k_\mu\rangle$$
$$\text{con} \quad \Gamma_P^{\mathbf{k}} = \prod_{Q=1}^{P-1} (-1)^{k_Q}$$

A notar:

- $\widehat{a}_P^\dagger$ coloca un electrón en la $P$-ésima posición si está desocupada. Si está ocupada, arroja como resultado cero.
- $\widehat{a}_P$ destruye un electrón en la $P$-ésima posición si está ocupada. Si está desocupada, da como resultado cero.

# Operadores de creación y aniquilación

- $\widehat{a}_P^\dagger$ construye sobre los kets, pero destruye sobre los bras

$$\widehat{a}_P \left|\mathbf{k}\right\rangle = k_P \Gamma_P^{\mathbf{k}} \left|k_1\, k_2\, \ldots 0_P \ldots k_\mu\right\rangle \rightleftarrows \left\langle\mathbf{k}\right| \widehat{a}_P^\dagger = k_P \Gamma_P^{\mathbf{k}} \left\langle k_1\, k_2 \ldots 0_P \ldots k_\mu\right|$$

# Operadores de creación y aniquilación

- $\hat{a}_P^\dagger$ construye sobre los kets, pero destruye sobre los bras

$$\hat{a}_P\,|\mathbf{k}\rangle = k_P\Gamma_P^{\mathbf{k}}\,|k_1\,k_2\,\ldots 0_P\ldots k_\mu\rangle \rightleftarrows \langle\mathbf{k}|\,\hat{a}_P^\dagger = k_P\Gamma_P^{\mathbf{k}}\,\langle k_1\,k_2\ldots 0_P\ldots k_\mu|$$

- Algo similar para los operadores $\hat{a}_P$, es decir, destruyen sobre los kets y crean sobre los bras

$$\hat{a}_P^\dagger\,|\mathbf{k}\rangle = (1-k_P)\Gamma_P^{\mathbf{k}}\,|k_1 k_2\ldots 1_P\ldots k_\mu\rangle \rightleftarrows$$

$$\langle k|\,\hat{a}_P = (1-k_P)\Gamma_P^{\mathbf{k}}\,\langle k_1 k_2\ldots 1_P\ldots k_\mu|$$

- $\hat{a}_P^\dagger$ construye sobre los kets, pero destruye sobre los bras

$$\hat{a}_P\,|\mathbf{k}\rangle = k_P\Gamma_P^{\mathbf{k}}\,|k_1\,k_2\,\ldots 0_P\ldots k_\mu\rangle \rightleftarrows \langle\mathbf{k}|\,\hat{a}_P^\dagger = k_P\Gamma_P^{\mathbf{k}}\,\langle k_1\,k_2\ldots 0_P\ldots k_\mu|$$

- Algo similar para los operadores $\hat{a}_P$, es decir, destruyen sobre los kets y crean sobre los bras

$$\hat{a}_P^\dagger\,|\mathbf{k}\rangle = (1-k_P)\Gamma_P^{\mathbf{k}}\,|k_1 k_2\ldots 1_P\ldots k_\mu\rangle \rightleftarrows$$

$$\langle k|\,\hat{a}_P = (1-k_P)\Gamma_P^{\mathbf{k}}\,\langle k_1 k_2\ldots 1_P\ldots k_\mu|$$

Los operadores de creación y de aniquilación satisfacen las relaciones de anticonmutación, ($\{A,B\} = AB + BA$)

$$\{\hat{a}_P,\hat{a}_Q\} = \{\hat{a}_P^\dagger,\hat{a}_Q^\dagger\} = 0 \quad \{\hat{a}_P^\dagger,\hat{a}_Q\} = \delta_{PQ}$$

# Representación de operadores en segunda cuantización

Primera cuantización = Segunda cuantización

$$\overbrace{\langle SD(\mathbf{k})|}^{S}\,\underbrace{\hat{O}^{c}}_{N}\,\overbrace{|SD(\mathbf{l})\rangle}^{S} = \underbrace{\langle \mathbf{k}|}_{N}\,\hat{O}\,\underbrace{|\mathbf{l}\rangle}_{N}$$

S $\rightarrow$ SÍ depende de los espín orbitales
N $\rightarrow$ NO depende de los espín orbitales

# Representación de operadores en segunda cuantización

Primera cuantización $=$ Segunda cuantización

$$\overbrace{\langle SD(\mathbf{k})|}^{S}\underbrace{\widehat{O}^{c}}_{N}\overbrace{|SD(\mathbf{l})\rangle}^{S} = \underbrace{\langle \mathbf{k}|\,\widehat{O}}_{N}\,\underbrace{|\mathbf{l}\rangle}_{N}$$

S $\rightarrow$ SÍ depende de los espín orbitales
N $\rightarrow$ NO depende de los espín orbitales

Por lo tanto, los operadores en segunda cuantización, $\overbrace{\widehat{O}}^{S}$, dependen de la base de espín orbitales

# Reglas de Condon Slater para operadores monoelectrónicos $\widehat{O}_1 = \sum_{i=1}^{N} \widehat{h}(i)$

- Caso 1: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$

$$\langle K| \, \widehat{O}_1 \, |K\rangle = \sum_{m}^{N} [m| \, \widehat{h} \, |m] = \sum_{m}^{N} \langle m| \, \widehat{h} \, |m\rangle$$

# Reglas de Condon Slater para operadores monoelectrónicos $\widehat{O}_1 = \sum_{i=1}^{N} \widehat{h}(i)$

- Caso 1: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$

$$\langle K|\,\widehat{O}_1\,|K\rangle = \sum_{m}^{N} [m|\,\widehat{h}\,|m] = \sum_{m}^{N} \langle m|\,\widehat{h}\,|m\rangle$$

- Caso 2: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$ y $|L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle$

$$\langle K|\,\widehat{O}_1\,|L\rangle = [m|\,\widehat{h}\,|p] = \langle m|\,\widehat{h}\,|m\rangle$$

# Reglas de Condon Slater para operadores monoelectrónicos $\widehat{O}_1 = \sum_{i=1}^{N} \widehat{h}(i)$

- Caso 1: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$

$$\langle K| \widehat{O}_1 |K\rangle = \sum_{m}^{N} [m| \widehat{h} |m] = \sum_{m}^{N} \langle m| \widehat{h} |m\rangle$$

- Caso 2: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$ y $|L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle$

$$\langle K| \widehat{O}_1 |L\rangle = [m| \widehat{h} |p] = \langle m| \widehat{h} |m\rangle$$

- Caso 3: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$ y $|L\rangle = |\cdots pq \cdots\rangle$

$$\langle K| \widehat{O}_1 |L\rangle = 0$$

# Reglas de Condon Slater para operadores monoelectrónicos $\widehat{O}_1 = \sum_{i=1}^{N} \widehat{h}(i)$

- Caso 1: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$

$$\langle K|\, \widehat{O}_1 \,|K\rangle = \sum_{m}^{N} [m|\, \widehat{h} \,|m] = \sum_{m}^{N} \langle m|\, \widehat{h} \,|m\rangle$$

- Caso 2: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$ y $|L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle$

$$\langle K|\, \widehat{O}_1 \,|L\rangle = [m|\, \widehat{h} \,|p] = \langle m|\, \widehat{h} \,|m\rangle$$

- Caso 3: $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$ y $|L\rangle = |\cdots pq \cdots\rangle$

$$\langle K|\, \widehat{O}_1 \,|L\rangle = 0$$

indican la manera de construir los operadores monoelectrónicos en segunda cuantización

# Operadores monoelectrónicos en segunda cuantización

La forma más general de un operador monoelectrónico en segunda cuantización correspondiente a $\widehat{O}_1^c$ es $\widehat{O}_1 = \sum_{PQ} h_{PQ} \widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_Q$

# Operadores monoelectrónicos en segunda cuantización

La forma más general de un operador monoelectrónico en segunda cuantización correspondiente a $\widehat{O}_1^c$ es $\widehat{O}_1 = \sum_{PQ} h_{PQ} \widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_Q$

El valor esperado para un vector de número de ocupación

$$\langle \mathbf{k} | \widehat{O}_1 | \mathbf{k} \rangle = \sum_{PQ} h_{PQ} \langle \mathbf{k} | \widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_Q | \mathbf{k} \rangle = \sum_{PQ} h_{PQ} \delta_{PQ} \langle \mathbf{k} | \underbrace{\widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_P | \mathbf{k} \rangle}_{k_P | \mathbf{k} \rangle}$$

$$= \sum_{P} h_{PP} k_P$$

# Operadores monoelectrónicos en segunda cuantización

La forma más general de un operador monoelectrónico en segunda cuantización correspondiente a $\widehat{O}_1^c$ es $\widehat{O}_1 = \sum_{PQ} h_{PQ}\widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_Q$

El valor esperado para un vector de número de ocupación

$$\langle \mathbf{k}| \widehat{O}_1 |\mathbf{k}\rangle = \sum_{PQ} h_{PQ} \langle \mathbf{k}| \widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_Q |\mathbf{k}\rangle = \sum_{PQ} h_{PQ}\delta_{PQ} \langle \mathbf{k}| \underbrace{\widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_P |\mathbf{k}\rangle}_{k_P|\mathbf{k}\rangle}$$

$$= \sum_{P} h_{PP}k_P$$

de donde

$$h_{PP} = \int \chi_P^*(\mathbf{x})h(\mathbf{x})\chi_P(\mathbf{x})\mathrm{d}\mathbf{x}$$

# Operadores mono y bielectrónicos en segunda cuantización

$$\widehat{O}_1^c = \sum_{i=1}^{N} h^c(\mathbf{x}_i) \longrightarrow \widehat{O}_1 = \sum_{PQ} h_{PQ} \widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_Q$$

$$\widehat{O}_2^c = {}^1\!/_2 \sum_{i \neq j} \widehat{g}^c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \longrightarrow \widehat{O}_2 = {}^1\!/_2 \sum_{PQRS} g_{PQRS} \widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_R^\dagger \widehat{a}_S \widehat{a}_Q$$

# Operadores mono y bielectrónicos en segunda cuantización

$$\widehat{O}_1^c = \sum_{i=1}^{N} h^c(\mathbf{x}_i) \longrightarrow \widehat{O}_1 = \sum_{PQ} h_{PQ}\widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_Q$$

$$\widehat{O}_2^c = {}^1\!/\!_2 \sum_{i\neq j} \widehat{g}^c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \longrightarrow \widehat{O}_2 = {}^1\!/\!_2 \sum_{PQRS} g_{PQRS}\widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_R^\dagger \widehat{a}_S \widehat{a}_Q$$

con

$$\widehat{g}^c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \widehat{g}^c(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$$

$$h_{PQ} = \int \chi_P^*(\mathbf{x}) h^c(\mathbf{x}) \chi_Q(\mathbf{x}) \mathrm{d}\mathbf{x}$$

$$g_{PQRS} = \iint \chi_P^*(\mathbf{x}_1)\chi_R^*(\mathbf{x}_2)\widehat{g}^c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\chi_Q(\mathbf{x}_1)\chi_S(\mathbf{x}_2)\mathrm{d}\mathbf{x}_1\mathrm{d}\mathbf{x}_2$$

# Hamiltoniano electrónico en segunda cuantización

Por ejemplo, el Hamiltoniano electrónico es

$$\widehat{H} = \sum_{PQ} h_{PQ} \widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_Q + \frac{1}{2} \sum_{PQRS} g_{PQRS} \widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_R^\dagger \widehat{a}_S \widehat{a}_Q + h_{\mathrm{nuc}}$$

Por ejemplo, el Hamiltoniano electrónico es

$$\widehat{H} = \sum_{PQ} h_{PQ}\widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_Q + \frac{1}{2}\sum_{PQRS} g_{PQRS}\widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_R^\dagger \widehat{a}_S \widehat{a}_Q + h_{\mathrm{nuc}}$$

con

$$h_{PQ} = \int \chi_P^*(\mathbf{x})\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_I}\right)\chi_Q(\mathbf{x})\mathrm{d}\mathbf{x}$$

$$g_{PQRS} = \iint \frac{\chi_P^*(\mathbf{x}_1)\chi_R^*(\mathbf{x}_2)\chi_Q(\mathbf{x}_1)\chi_S(\mathbf{x}_2)}{r_{12}}\mathrm{d}\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

$$h_{\mathrm{nuc}} = \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$$

# Consideración del espín.

Los espín orbitales $\{\chi_P(\mathbf{x})\}$ que constituyen la base para el espacio de Fock se pueden escribir como

$$\chi_P(\mathbf{x}) = \psi_p(\mathbf{r})\sigma(m_s),$$

donde $\sigma(m_s)$ es una función de espín $\alpha(m_s)$ o $\beta(m_s)$.

# Consideración del espín.

Los espín orbitales $\{\chi_P(\mathbf{x})\}$ que constituyen la base para el espacio de Fock se pueden escribir como

$$\chi_P(\mathbf{x}) = \psi_p(\mathbf{r})\sigma(m_s),$$

donde $\sigma(m_s)$ es una función de espín $\alpha(m_s)$ o $\beta(m_s)$.

Una letra mayúscula representa un índice en minúscula y $\sigma$. Por ejemplo:

$$\sum_P \to \sum_{p\sigma}$$

# Operadores monoelectrónicos que no dependen del espín

$$\widehat{O}_1 = \sum_{PQ} h_{PQ} \widehat{a}_P^{\dagger} \widehat{a}_Q = \sum_{p\sigma q\tau} h_{p\sigma,q\sigma} \widehat{a}_{p\sigma}^{\dagger} \widehat{a}_{q\tau}$$

# Operadores monoelectrónicos que no dependen del espín

$$\widehat{O}_1 = \sum_{PQ} h_{PQ} \widehat{a}_P^\dagger \widehat{a}_Q = \sum_{p\sigma q\tau} h_{p\sigma,q\sigma} \widehat{a}_{p\sigma}^\dagger \widehat{a}_{q\tau}$$

con

$$\begin{aligned} h_{p\sigma,q\tau} &= \iint \psi_p^*(\mathbf{r})\sigma^*(m_s)h(\mathbf{r})\psi_q(\mathbf{r})\tau(m_s)\mathrm{d}\mathbf{r}dm_s \\ &= \int \sigma^*(m_s)\tau(m_s)\mathrm{d}m_s \int \psi_p^*(\mathbf{r})h(\mathbf{r})\psi_q(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r} \\ &= \delta_{\sigma\tau} h_{pq} \end{aligned}$$

# Operadores monoelectrónicos que no dependen del espín

$$\hat{O}_1 = \sum_{PQ} h_{PQ}\hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q = \sum_{p\sigma q\tau} h_{p\sigma,q\sigma}\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\tau}$$

con

$$\begin{aligned} h_{p\sigma,q\tau} &= \iint \psi_p^*(\mathbf{r})\sigma^*(m_s)h(\mathbf{r})\psi_q(\mathbf{r})\tau(m_s)\mathrm{d}\mathbf{r}dm_s \\ &= \int \sigma^*(m_s)\tau(m_s)\mathrm{d}m_s \int \psi_p^*(\mathbf{r})h(\mathbf{r})\psi_q(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r} \\ &= \delta_{\sigma\tau}h_{pq} \end{aligned}$$

y entonces

$$\begin{aligned} \hat{O}_1 &= \sum_{p\sigma q\tau} \delta_{\sigma\tau}h_{pq}\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\tau} = \sum_{pq\sigma} h_{pq}\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} = \sum_{pq} h_{pq} \overbrace{\sum_{\sigma} \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma}}^{\hat{E}_{pq}} \\ &= \sum_{pq} h_{pq}\hat{E}_{pq} \end{aligned}$$

# Operadores bielectrónicos que no dependen del espín

De manera similar, si un operador bielectrónico no depende de las coordenadas de espín, entonces

$$\widehat{O}_2 = {}^1\!/_2 \sum_{pqrs} g_{pqrs}(\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs} - \delta_{qr}\widehat{E}_{ps}).$$

De manera similar, si un operador bielectrónico no depende de las coordenadas de espín, entonces

$$\widehat{O}_2 = {}^1\!/_2 \sum_{pqrs} g_{pqrs}(\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs} - \delta_{qr}\widehat{E}_{ps}).$$

La suma corre sobre índices de orbitales moleculares y no espín orbitales. Luego, el Hamiltoniano se puede escribir como:

$$\widehat{H} = \sum_{pq} h_{pq}\widehat{E}_{pq} + {}^1\!/_2 \sum_{pqrs} g_{pqrs}(\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs} - \delta_{qr}\widehat{E}_{ps}) + h_{\mathrm{nuc}}$$

De manera similar, si un operador bielectrónico no depende de las coordenadas de espín, entonces

$$\widehat{O}_2 = {}^1\!/_2 \sum_{pqrs} g_{pqrs}(\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs} - \delta_{qr}\widehat{E}_{ps}).$$

La suma corre sobre índices de orbitales moleculares y no espín orbitales. Luego, el Hamiltoniano se puede escribir como:

$$\widehat{H} = \sum_{pq} h_{pq}\widehat{E}_{pq} + {}^1\!/_2 \sum_{pqrs} g_{pqrs}(\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs} - \delta_{qr}\widehat{E}_{ps}) + h_{\mathrm{nuc}}$$

El operador $\widehat{E}_{pq}$ es conocido como operador excitación singulete y tiene propiedades importantes que se discuten a continuación

# Operadores de excitación singulete

Los operadores $\widehat{E}_{pq}$ satisfacen las siguientes relaciones

$$\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{S}_{-}\right] = \left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{S}_{+}\right] = \left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{S}_{z}\right] = 0$$

las cuales implican a su vez $\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{S}^2\right] = 0$.

# Operadores de excitación singulete

Los operadores $\widehat{E}_{pq}$ satisfacen las siguientes relaciones

$$\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{S}_{-}\right] = \left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{S}_{+}\right] = \left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{S}_{z}\right] = 0$$

las cuales implican a su vez $\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{S}^2\right] = 0$.

Los operadores $\widehat{E}_{pq}$ permiten realizar excitaciones sobre un estado de referencia conservando los números cuánticos $S$ y $M_S$.

# Operadores de excitación singulete

Los operadores $\widehat{E}_{pq}$ satisfacen las siguientes relaciones

$$\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{S}_-\right] = \left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{S}_+\right] = \left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{S}_z\right] = 0$$

las cuales implican a su vez $\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{S}^2\right] = 0$.

Los operadores $\widehat{E}_{pq}$ permiten realizar excitaciones sobre un estado de referencia conservando los números cuánticos $S$ y $M_S$.

Supóngase que $|0\rangle$ es un estado de referencia que satisface

$$\widehat{S}^2 |0\rangle = S(S+1)|0\rangle \quad \text{y} \quad \widehat{S}_z |0\rangle = M_S |0\rangle$$

El estado $\widehat{E}_{pq}\,|0\rangle$ (si $\widehat{E}_{pq}\,|0\rangle \neq 0$) tiene los mismos números cuánticos de espín $S$ y $M_S$.

# Conservación del espín

El estado $\widehat{E}_{pq}\left|0\right\rangle$ (si $\widehat{E}_{pq}\left|0\right\rangle \neq 0$) tiene los mismos números cuánticos de espín $S$ y $M_S$.

$$\begin{aligned}
\widehat{S}^2\widehat{E}_{pq}\left|0\right\rangle = \widehat{E}_{pq}\widehat{S}^2\left|0\right\rangle &= \widehat{E}_{pq}\left(S(S+1)\right)\left|0\right\rangle \\
&= S(S+1)\widehat{E}_{pq}\left|0\right\rangle \\
\widehat{S}_z\widehat{E}_{pq}\left|0\right\rangle = \widehat{E}_{pq}\widehat{S}_z\left|0\right\rangle &= \widehat{E}_{pq}M_S\left|0\right\rangle \\
&= M_S\widehat{E}_{pq}\left|0\right\rangle
\end{aligned}$$

# Conservación del espín

El estado $\widehat{E}_{pq}|0\rangle$ (si $\widehat{E}_{pq}|0\rangle \neq 0$) tiene los mismos números cuánticos de espín $S$ y $M_S$.

$$\begin{aligned}
\widehat{S}^2\widehat{E}_{pq}|0\rangle = \widehat{E}_{pq}\widehat{S}^2|0\rangle &= \widehat{E}_{pq}\left(S(S+1)\right)|0\rangle \\
&= S(S+1)\widehat{E}_{pq}|0\rangle \\
\widehat{S}_z\widehat{E}_{pq}|0\rangle = \widehat{E}_{pq}\widehat{S}_z|0\rangle &= \widehat{E}_{pq}M_S|0\rangle \\
&= M_S\widehat{E}_{pq}|0\rangle
\end{aligned}$$

Esta propiedad será utilizada más adelante cuando se hable de CCSD de capa cerrada.

# Rango de una cadena de operadores

El rango de una cadena de operadores de creación y aniquilación equivale al número de operadores en la cadena dividido entre dos.

# Rango de una cadena de operadores

El rango de una cadena de operadores de creación y aniquilación equivale al número de operadores en la cadena dividido entre dos.

Por ejemplo,

| Cadena | Rango |
|---|---|
| $\delta_{PQ}$ | 0 |
| $\widehat{a}_P^\dagger$ | $^1/_2$ |
| $\widehat{a}_Q$ | $^1/_2$ |
| $\widehat{E}_{pq} = \sum_\sigma \widehat{a}_{p\sigma}^\dagger \widehat{a}_{q\sigma}$ | 1 |

# Reducción de rango

Sean $c_1$ y $c_2$ dos cadenas de rango $r_1$ y $r_2$. Se puede demostrar que

- Si $r_1$ y $r_2$ son semienteros, entonces $\{c_1, c_2\}$ es una combinación lineal de cadenas cuyo rango no excede $r_1 + r_2 - 1$

# Reducción de rango

Sean $c_1$ y $c_2$ dos cadenas de rango $r_1$ y $r_2$. Se puede demostrar que

- Si $r_1$ y $r_2$ son semienteros, entonces $\{c_1, c_2\}$ es una combinación lineal de cadenas cuyo rango no excede $r_1 + r_2 - 1$
- Si $r_1$ o $r_2$ son enteros, entonces $[c_1, c_2]$ es una combinación lineal de cadenas cuyo rango no excede $r_1 + r_2 - 1$

# Reducción de rango

Sean $c_1$ y $c_2$ dos cadenas de rango $r_1$ y $r_2$. Se puede demostrar que

- Si $r_1$ y $r_2$ son semienteros, entonces $\{c_1, c_2\}$ es una combinación lineal de cadenas cuyo rango no excede $r_1 + r_2 - 1$
- Si $r_1$ o $r_2$ son enteros, entonces $[c_1, c_2]$ es una combinación lineal de cadenas cuyo rango no excede $r_1 + r_2 - 1$
- Por ejemplo, los anticonmutadores elementales

$$\{\hat{a}_p, \hat{a}_Q\} = \{\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_q^\dagger\} = 0$$
$$\{\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_Q\} = \{\hat{a}_Q^\dagger, \hat{a}_P\} = \delta_{PQ}$$

- Debido a que

$$
\begin{aligned}
[A, BC] &= \{A, B\}C - B\{A, C\} \\
ABC - BCA &= (AB + \cancel{BA})C - B(\cancel{AC} + CA)
\end{aligned}
$$

- Debido a que

$$[A, BC] = \{A, B\}C - B\{A, C\}$$
$$ABC - BCA = (AB + \cancel{BA})C - B(\cancel{AC} + CA)$$

$$[\hat{a}^\dagger_P, \hat{a}^\dagger_Q \hat{a}_R] = \cancel{\{\hat{a}^\dagger_P, \hat{a}^\dagger_Q\}\hat{a}_R} - \hat{a}^\dagger_Q \{\hat{a}^\dagger_P, \hat{a}_R\}$$
$$= -\delta_{PR}\hat{a}^\dagger_Q$$

# Algunos conmutadores útiles

- Debido a que

$$[A, BC] = \{A, B\}C - B\{A, C\}$$
$$ABC - BCA = (AB + \cancel{BA})C - B(\cancel{AC} + CA)$$

$$[\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_Q^\dagger \hat{a}_R] = \cancel{\{\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_Q^\dagger\}\hat{a}_R} - \hat{a}_Q^\dagger \{\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_R\}$$
$$= -\delta_{PR}\hat{a}_Q^\dagger$$

Del mismo modo se deja como ejercicio

$$[\underbrace{\hat{a}_P}_{1/2}, \underbrace{\hat{a}_Q^\dagger \hat{a}_R}_{1}] = \underbrace{\delta_{PQ}\hat{a}_R}_{1/2}$$

# Más ejemplos

- También se tiene que:

$$[\hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q, \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S] = \delta_{QR} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_S - \delta_{PS} \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_Q$$

# Más ejemplos

- También se tiene que:

$$[\hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q, \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S] = \delta_{QR} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_S - \delta_{PS} \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_Q$$

Para convencernos de esta relación se considera que

$$[AB, C] = [A, C]B + A[B, C]$$
$$ABC - CAB = (\cancel{AC} - CA)B + A(BC - \cancel{CB})$$

# Más ejemplos

- También se tiene que:

$$[\hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q, \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S] = \delta_{QR}\hat{a}_P^\dagger \hat{a}_S - \delta_{PS}\hat{a}_R^\dagger \hat{a}_Q$$

Para convencernos de esta relación se considera que

$$[AB, C] = [A, C]B + A[B, C]$$
$$ABC - CAB = (\cancel{AC} - CA)B + A(BC - \cancel{CB})$$

$$[\underbrace{\hat{a}_P^\dagger}_{A} \underbrace{\hat{a}_Q}_{B}, \underbrace{\hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S}_{C}] = [\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S]\hat{a}_Q + \hat{a}_P^\dagger[\hat{a}_Q, \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S]$$
$$= -\delta_{PS}\hat{a}_R^\dagger \hat{a}_Q + \delta_{QR}\hat{a}_P^\dagger \hat{a}_S$$

# Más ejemplos

- También se tiene que:

$$[\hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q, \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S] = \delta_{QR}\hat{a}_P^\dagger \hat{a}_S - \delta_{PS}\hat{a}_R^\dagger \hat{a}_Q$$

  Para convencernos de esta relación se considera que

$$\begin{aligned} [AB, C] &= [A, C]B + A[B, C] \\ ABC - CAB &= (\cancel{AC} - CA)B + A(BC - \cancel{CB}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\underbrace{\hat{a}_P^\dagger}_{A} \underbrace{\hat{a}_Q}_{B}, \underbrace{\hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S}_{C}] &= [\hat{a}_P^\dagger, \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S]\hat{a}_Q + \hat{a}_P^\dagger[\hat{a}_Q, \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S] \\ &= -\delta_{PS}\hat{a}_R^\dagger \hat{a}_Q + \delta_{QR}\hat{a}_P^\dagger \hat{a}_S \end{aligned}$$

Ejercicio. Evaluar

$$\left[\hat{a}_T^\dagger \hat{a}_U, \left[\hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q, \hat{a}_R^\dagger \hat{a}_S\right]\right]$$

- Con base en el resultado anterior se puede deducir

$$
\begin{aligned}
[\widehat{E}_{pq}, \widehat{E}_{rs}] &= \left[\sum_{\sigma} \widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}\widehat{a}_{q\sigma}, \sum_{\tau} \widehat{a}^{\dagger}_{r\tau}\widehat{a}_{s\tau}\right] \\
&= \sum_{\sigma\tau} [\widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}\widehat{a}_{q\sigma}, \widehat{a}^{\dagger}_{r\tau}\widehat{a}_{s\tau}] \\
&= \sum_{\sigma\tau} \left(\delta_{qr}\delta_{\sigma\tau}\widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}\widehat{a}_{s\tau} - \delta_{ps}\delta_{\sigma\tau}\widehat{a}^{\dagger}_{r\tau}\widehat{a}_{q\sigma}\right) \\
&= \sum_{\sigma} \left(\delta_{qr}\widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}\widehat{a}_{s\sigma} - \delta_{ps}\widehat{a}^{\dagger}_{r\sigma}\widehat{a}_{q\sigma}\right) \\
&= \delta_{qr}\widehat{E}_{ps} - \delta_{ps}\widehat{E}_{rq}
\end{aligned}
$$

- Con base en el resultado anterior se puede deducir

$$
\begin{aligned}
[\widehat{E}_{pq}, \widehat{E}_{rs}] &= \left[\sum_{\sigma} \widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}\widehat{a}_{q\sigma}, \sum_{\tau} \widehat{a}^{\dagger}_{r\tau}\widehat{a}_{s\tau}\right] \\
&= \sum_{\sigma\tau} [\widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}\widehat{a}_{q\sigma}, \widehat{a}^{\dagger}_{r\tau}\widehat{a}_{s\tau}] \\
&= \sum_{\sigma\tau} \left(\delta_{qr}\delta_{\sigma\tau}\widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}\widehat{a}_{s\tau} - \delta_{ps}\delta_{\sigma\tau}\widehat{a}^{\dagger}_{r\tau}\widehat{a}_{q\sigma}\right) \\
&= \sum_{\sigma} \left(\delta_{qr}\widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}\widehat{a}_{s\sigma} - \delta_{ps}\widehat{a}^{\dagger}_{r\sigma}\widehat{a}_{q\sigma}\right) \\
&= \delta_{qr}\widehat{E}_{ps} - \delta_{ps}\widehat{E}_{rq}
\end{aligned}
$$

Este resultado se utiliza extensivamente en la discusión del modelo CC que se hace a continuación.

Si $|\Psi\rangle$ es un determinante de Slater

$$\rho_2^{\alpha\beta}(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = \rho^{\alpha}(\vec{\mathbf{r}}_1)\,\rho^{\beta}(\vec{\mathbf{r}}_2)$$

# Correlación electrónica

Si $|\Psi\rangle$ es un determinante de Slater

$$\rho_2^{\alpha\beta}\left(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2\right) = \rho^{\alpha}\left(\vec{\mathbf{r}}_1\right)\rho^{\beta}\left(\vec{\mathbf{r}}_2\right)$$

El movimiento de electrones con coordenadas distintas de espín no está correlacionado, si $\Psi$ es un determinante de Slater.

Si $|\Psi\rangle$ es un determinante de Slater

$$\rho_2^{\alpha\beta}\left(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2\right) = \rho^{\alpha}\left(\vec{\mathbf{r}}_1\right)\rho^{\beta}\left(\vec{\mathbf{r}}_2\right)$$

El movimiento de electrones con coordenadas distintas de espín no está correlacionado, si $\Psi$ es un determinante de Slater.

Esto es un defecto de aproximar la función de onda de esta manera. Para corregir esto se construyen funciones de onda correlacionadas tomando como base el método HF.

# Método de cúmulos acoplados

Una de las maneras de obtener dichas funciones de onda correlacionadas es el método de cúmulos acoplados (CC por sus siglas en inglés)

# Método de cúmulos acoplados

Una de las maneras de obtener dichas funciones de onda correlacionadas es el método de cúmulos acoplados (CC por sus siglas en inglés)

$$|\mathrm{CC}\rangle = \exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle$$

$$\widehat{T} = \widehat{T}_1 + \widehat{T}_2 + \ldots$$

Una de las maneras de obtener dichas funciones de onda correlacionadas es el método de cúmulos acoplados (CC por sus siglas en inglés)

$$|\mathrm{CC}\rangle = \exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle$$
$$\widehat{T} = \widehat{T}_1 + \widehat{T}_2 + \ldots$$

$$\widehat{T}_1 = \sum_{IA} t_I^A a_A^\dagger a_I$$
$$\widehat{T}_2 = {}^1\!/_4 \sum_{AIBJ} t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J$$

# Método de cúmulos acoplados

Una de las maneras de obtener dichas funciones de onda correlacionadas es el método de cúmulos acoplados (CC por sus siglas en inglés)

$$|\mathrm{CC}\rangle = \exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle$$
$$\widehat{T} = \widehat{T}_1 + \widehat{T}_2 + \ldots$$

$$\widehat{T}_1 = \sum_{IA} t_I^A a_A^\dagger a_I$$
$$\widehat{T}_2 = {}^1\!/_4 \sum_{AIBJ} t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_I a_B^\dagger a_J$$

$I, J, K, \ldots$ son espín orbitales ocupados; $A, B, C, \ldots$ son espín orbitales virtuales.

# Energía de correlación de CC

$$\widehat{H}|\mathrm{CC}\rangle = \widehat{H}\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\mathrm{CC}\rangle$$

# Energía de correlación de CC

$$\widehat{H}|\mathrm{CC}\rangle = \widehat{H}\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\mathrm{CC}\rangle$$

$$\langle\mathrm{HF}|\mathrm{CC}\rangle = \langle\mathrm{HF}|\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle \quad = \langle\mathrm{HF}|\mathrm{HF}\rangle + \cancel{\langle\mathrm{HF}|\widehat{T}|\mathrm{HF}\rangle} + \cancel{\ldots} = 1$$

$$\widehat{H}|\mathrm{CC}\rangle = \widehat{H}\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\mathrm{CC}\rangle$$

$$\langle\mathrm{HF}|\mathrm{CC}\rangle = \langle\mathrm{HF}|\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle \quad = \langle\mathrm{HF}|\mathrm{HF}\rangle + \cancel{\langle\mathrm{HF}|\widehat{T}|\mathrm{HF}\rangle} + \cancel{\ldots} = 1$$

$$\langle\mathrm{HF}|\widehat{H}|\mathrm{CC}\rangle = E_{\mathrm{CC}}$$

# Energía de correlación de CC

$$\widehat{H}|\mathrm{CC}\rangle = \widehat{H}\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\mathrm{CC}\rangle$$

$$\langle\mathrm{HF}|\mathrm{CC}\rangle = \langle\mathrm{HF}|\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle \quad = \langle\mathrm{HF}|\mathrm{HF}\rangle + \cancel{\langle\mathrm{HF}|\widehat{T}|\mathrm{HF}\rangle} + \cancel{\ldots} = 1$$

$$\langle\mathrm{HF}|\widehat{H}|\mathrm{CC}\rangle = E_{\mathrm{CC}}$$

El Hamiltoniano no acopla $|\mathrm{HF}\rangle$ con exitaciones mayores a dos:

$$\langle\mathrm{HF}|\widehat{H}|\mathrm{CC}\rangle = \langle\mathrm{HF}|\widehat{H}\left(1 + \widehat{T} + \frac{1}{2}\widehat{T}^2\right)|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}$$

# Energía de correlación de CC

$$\widehat{H}|\mathrm{CC}\rangle = \widehat{H}\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\mathrm{CC}\rangle$$

$$\langle\mathrm{HF}|\mathrm{CC}\rangle = \langle\mathrm{HF}|\exp\left(\widehat{T}\right)|\mathrm{HF}\rangle \quad = \langle\mathrm{HF}|\mathrm{HF}\rangle + \cancel{\langle\mathrm{HF}|\widehat{T}|\mathrm{HF}\rangle} + \cancel{\ldots} = 1$$

$$\langle\mathrm{HF}|\widehat{H}|\mathrm{CC}\rangle = E_{\mathrm{CC}}$$

El Hamiltoniano no acopla $|\mathrm{HF}\rangle$ con exitaciones mayores a dos:

$$\langle\mathrm{HF}|\widehat{H}|\mathrm{CC}\rangle = \langle\mathrm{HF}|\widehat{H}\left(1 + \widehat{T} + \frac{1}{2}\widehat{T}^2\right)|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}$$

$$E_{\mathrm{CC}} - E_{\mathrm{HF}} = E_{\mathrm{corr}} = \langle\mathrm{HF}|\widehat{H}\left(\widehat{T} + \frac{1}{2}\widehat{T}^2\right)|\mathrm{HF}\rangle$$

independientemente del truncamiento de $\widehat{T}$

# CCSD de capa cerrada

- $\widehat{T} = \widehat{T}_1 + \widehat{T}_2$

# CCSD de capa cerrada

- $\widehat{T} = \widehat{T}_1 + \widehat{T}_2$
- Teoría restringida de espín

  $\widehat{T}_1 = \sum_{ia} t_i^a \widehat{E}_{ai}$ y $\widehat{T}_2 = 1/2 \sum_{aibj} t_{ij}^{ab} \widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{bj}$

# CCSD de capa cerrada

- $\widehat{T} = \widehat{T}_1 + \widehat{T}_2$

- Teoría restringida de espín

  $\widehat{T}_1 = \sum_{ia} t_i^a \widehat{E}_{ai}$ y $\widehat{T}_2 = {}^1\!/_2 \sum_{aibj} t_{ij}^{ab} \widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{bj}$

  Notemos que:
  $\left[\widehat{E}_{ai}, \widehat{E}_{bj}\right] = \cancel{\delta_{ib}} \widehat{E}_{aj} - \cancel{\delta_{aj}} \widehat{E}_{bi} = 0 \Rightarrow t_{ij}^{ab} = t_{ji}^{ba}$

- $\widehat{T} = \widehat{T}_1 + \widehat{T}_2$

- Teoría restringida de espín

  $\widehat{T}_1 = \sum_{ia} t_i^a \widehat{E}_{ai}$ y $\widehat{T}_2 = {}^1\!/_2 \sum_{aibj} t_{ij}^{ab} \widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{bj}$

  Notemos que:

  $$\left[\widehat{E}_{ai}, \widehat{E}_{bj}\right] = \cancel{\delta_{ib}} \widehat{E}_{aj} - \cancel{\delta_{aj}} \widehat{E}_{bi} = 0 \Rightarrow t_{ij}^{ab} = t_{ji}^{ba}$$

- $|\mathrm{HF}\rangle$ es un determinante de Slater de capa cerrada.

$$\begin{aligned}
E_{\mathrm{corr}} &= \langle \mathrm{HF}|\widehat{H}\left(\widehat{T} + {}^1\!/_2 \widehat{T}^2\right)|\mathrm{HF}\rangle \\
&= \langle \mathrm{HF}|\widehat{H}\left(\cancel{\widehat{T}_1} + \widehat{T}_2 + {}^1\!/_2 \widehat{T}_1^2 + \cancel{\widehat{T}_1 \widehat{T}_2} + \cancel{{}^1\!/_2 \widehat{T}_2^2}\right)|\mathrm{HF}\rangle \\
&= {}^1\!/_2 \sum_{aibj} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b) \langle \mathrm{HF}|\widehat{H} \widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{bj}|\mathrm{HF}\rangle
\end{aligned}$$

# Reducción de rango

Para evaluar el elemento de matriz $\langle \mathrm{HF}|\widehat{H}\widehat{E}_{ai}\widehat{E}_{bj}|\mathrm{HF}\rangle$, podemos aprovechar el hecho que $\langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{ai} = \langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{bj} = 0$

$$\langle \mathrm{HF}|\widehat{H}\widehat{E}_{ai}\widehat{E}_{bj}|\mathrm{HF}\rangle = \langle \mathrm{HF}| \left[\widehat{H}, \widehat{E}_{ai}\right] \widehat{E}_{bj}|\mathrm{HF}\rangle = \langle \mathrm{HF}| \left[\left[\widehat{H}, \widehat{E}_{ai}\right], \widehat{E}_{bj}\right] |\mathrm{HF}\rangle$$

Para evaluar el elemento de matriz $\langle \mathrm{HF}|\widehat{H}\widehat{E}_{ai}\widehat{E}_{bj}|\mathrm{HF}\rangle$, podemos aprovechar el hecho que $\langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{ai} = \langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{bj} = 0$

$$\langle \mathrm{HF}|\widehat{H}\widehat{E}_{ai}\widehat{E}_{bj}|\mathrm{HF}\rangle = \langle \mathrm{HF}|\left[\widehat{H}, \widehat{E}_{ai}\right]\widehat{E}_{bj}|\mathrm{HF}\rangle = \langle \mathrm{HF}|\left[\left[\widehat{H}, \widehat{E}_{ai}\right], \widehat{E}_{bj}\right]|\mathrm{HF}\rangle$$

Como

$$\widehat{H} = \sum_{pq} h_{pq}\widehat{E}_{pq} + \frac{1}{2}\sum_{pqrs} g_{prsr}\left(\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs} - \delta_{qr}\widehat{E}_{ps}\right) + h_{nuc}$$

es necesario evaluar los conmutadores:

Para evaluar el elemento de matriz $\langle \mathrm{HF}|\widehat{H}\widehat{E}_{ai}\widehat{E}_{bj}|\mathrm{HF}\rangle$, podemos aprovechar el hecho que $\langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{ai} = \langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{bj} = 0$

$$\langle \mathrm{HF}|\widehat{H}\widehat{E}_{ai}\widehat{E}_{bj}|\mathrm{HF}\rangle = \langle \mathrm{HF}|\left[\widehat{H},\widehat{E}_{ai}\right]\widehat{E}_{bj}|\mathrm{HF}\rangle = \langle \mathrm{HF}|\left[\left[\widehat{H},\widehat{E}_{ai}\right],\widehat{E}_{bj}\right]|\mathrm{HF}\rangle$$

Como

$$\widehat{H} = \sum_{pq} h_{pq}\widehat{E}_{pq} + \frac{1}{2}\sum_{pqrs} g_{prsr}\left(\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs} - \delta_{qr}\widehat{E}_{ps}\right) + h_{nuc}$$

es necesario evaluar los conmutadores:

$$\left[\left[\widehat{E}_{pq},\widehat{E}_{ai}\right],\widehat{E}_{bj}\right]$$
$$\left[\left[\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs},\widehat{E}_{ai}\right],\widehat{E}_{bj}\right]$$

# $E_{\mathrm{corr}}$ en CCSD de capa cerrada

Acerca del primer conmutador, se tiene que:

$$\begin{aligned}
\left[\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{E}_{ai}\right], \widehat{E}_{bj}\right] &= \left[\delta_{qa}\widehat{E}_{pi} - \delta_{pi}\widehat{E}_{aq}, \widehat{E}_{bj}\right] \\
&= \delta_{qa}\left[\widehat{E}_{pi}, \widehat{E}_{bj}\right] - \delta_{pi}\left[\widehat{E}_{aq}, \widehat{E}_{bj}\right] \\
&= \delta_{qa}\left(\cancel{\delta_{ib}}\widehat{E}_{pj} - \delta_{pj}\widehat{E}_{bi}\right) - \delta_{pi}\left(\delta_{qb}\widehat{E}_{aj} - \cancel{\delta_{aj}}\widehat{E}_{bq}\right) \\
&= -\delta_{qa}\delta_{pj}\widehat{E}_{bi} - \delta_{pi}\delta_{qb}\widehat{E}_{aj}
\end{aligned}$$

Acerca del primer conmutador, se tiene que:

$$\begin{aligned}\left[\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{E}_{ai}\right], \widehat{E}_{bj}\right] &= \left[\delta_{qa}\widehat{E}_{pi} - \delta_{pi}\widehat{E}_{aq}, \widehat{E}_{bj}\right] \\ &= \delta_{qa}\left[\widehat{E}_{pi}, \widehat{E}_{bj}\right] - \delta_{pi}\left[\widehat{E}_{aq}, \widehat{E}_{bj}\right] \\ &= \delta_{qa}\left(\cancel{\delta_{ib}}\widehat{E}_{pj} - \delta_{pj}\widehat{E}_{bi}\right) - \delta_{pi}\left(\delta_{qb}\widehat{E}_{aj} - \cancel{\delta_{aj}}\widehat{E}_{bq}\right) \\ &= -\delta_{qa}\delta_{pj}\widehat{E}_{bi} - \delta_{pi}\delta_{qb}\widehat{E}_{aj}\end{aligned}$$

Ninguno contribuye a $E_{\mathrm{corr}}$ porque $\langle\mathrm{HF}|\widehat{E}_{bi} = \langle\mathrm{HF}|\widehat{E}_{aj} = 0$

# $E_{\mathrm{corr}}$ en CCSD de capa cerrada

Acerca del primer conmutador, se tiene que:

$$\begin{aligned}
\left[\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{E}_{ai}\right], \widehat{E}_{bj}\right] &= \left[\delta_{qa}\widehat{E}_{pi} - \delta_{pi}\widehat{E}_{aq}, \widehat{E}_{bj}\right] \\
&= \delta_{qa}\left[\widehat{E}_{pi}, \widehat{E}_{bj}\right] - \delta_{pi}\left[\widehat{E}_{aq}, \widehat{E}_{bj}\right] \\
&= \delta_{qa}\left(\cancel{\delta_{ib}}\widehat{E}_{pj} - \delta_{pj}\widehat{E}_{bi}\right) - \delta_{pi}\left(\delta_{qb}\widehat{E}_{aj} - \cancel{\delta_{aj}}\widehat{E}_{bq}\right) \\
&= -\delta_{qa}\delta_{pj}\widehat{E}_{bi} - \delta_{pi}\delta_{qb}\widehat{E}_{aj}
\end{aligned}$$

Ninguno contribuye a $E_{\mathrm{corr}}$ porque $\langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{bi} = \langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{aj} = 0$

y para el segundo empezamos con:

$$\begin{aligned}
\left[\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ai}\right] &= \left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{E}_{ai}\right]\widehat{E}_{rs} + \widehat{E}_{pq}\left[\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ai}\right] \\
&= \delta_{qa}\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{rs} - \delta_{pi}\widehat{E}_{aq}\widehat{E}_{rs} + \delta_{sa}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{ri} - \delta_{ri}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{as}
\end{aligned}$$

# $E_{\mathrm{corr}}$ en CCSD de capa cerrada

$$\left[\left[\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ai}\right], \widehat{E}_{bj}\right] = \left[\delta_{qa}\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{rs} - \delta_{pi}\widehat{E}_{aq}\widehat{E}_{rs} + \delta_{sa}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{ri} - \delta_{ri}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{as}, \widehat{E}_{bj}\right]$$

# $E_{\mathrm{corr}}$ en CCSD de capa cerrada

$$\begin{aligned}\left[\left[\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ai}\right], \widehat{E}_{bj}\right] &= \left[\delta_{qa}\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{rs} - \delta_{pi}\widehat{E}_{aq}\widehat{E}_{rs} + \delta_{sa}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{ri} - \delta_{ri}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{as}, \widehat{E}_{bj}\right] \\ &= \delta_{qa}\left[\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{bj}\right] - \delta_{pi}\left[\widehat{E}_{aq}\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{bj}\right] + \delta_{sa}\left[\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{ri}, \widehat{E}_{bj}\right] \\ &\quad - \delta_{ri}\left[\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{as}, \widehat{E}_{bj}\right]\end{aligned}$$

# $E_{\text{corr}}$ en CCSD de capa cerrada

$$
\begin{aligned}
\left[\left[\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ai}\right], \widehat{E}_{bj}\right] &= \left[\delta_{qa}\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{rs} - \delta_{pi}\widehat{E}_{aq}\widehat{E}_{rs} + \delta_{sa}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{ri} - \delta_{ri}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{as}, \widehat{E}_{bj}\right] \\
&= \delta_{qa}\left[\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{bj}\right] - \delta_{pi}\left[\widehat{E}_{aq}\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{bj}\right] + \delta_{sa}\left[\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{ri}, \widehat{E}_{bj}\right] \\
&\quad - \delta_{ri}\left[\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{as}, \widehat{E}_{bj}\right] \\
&= \delta_{qa}\left(\left[\widehat{E}_{pi}, \widehat{E}_{bj}\right]\widehat{E}_{rs} + \widehat{E}_{pi}\left[\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{bj}\right]\right) \\
&\quad - \delta_{pi}\left(\left[\widehat{E}_{aq}, \widehat{E}_{bj}\right]\widehat{E}_{rs} + {\color{red}\widehat{E}_{aq}\left[\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{bj}\right]}\right) \\
&\quad + \delta_{sa}\left(\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{E}_{bj}\right]\widehat{E}_{ri} + \widehat{E}_{pq}\left[\widehat{E}_{ri}, \widehat{E}_{bj}\right]\right) \\
&\quad - \delta_{ri}\left(\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{E}_{bj}\right]\widehat{E}_{as} + \widehat{E}_{pq}\left[\widehat{E}_{as}, \widehat{E}_{bj}\right]\right)
\end{aligned}
$$

# $E_{\text{corr}}$ en CCSD de capa cerrada

$$
\begin{aligned}
\left[\left[\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs},\widehat{E}_{ai}\right],\widehat{E}_{bj}\right] &= \left[\delta_{qa}\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{rs}-\delta_{pi}\widehat{E}_{aq}\widehat{E}_{rs}+\delta_{sa}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{ri}-\delta_{ri}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{as},\widehat{E}_{bj}\right]\\
&= \delta_{qa}\left[\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{rs},\widehat{E}_{bj}\right]-\delta_{pi}\left[\widehat{E}_{aq}\widehat{E}_{rs},\widehat{E}_{bj}\right]+\delta_{sa}\left[\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{ri},\widehat{E}_{bj}\right]\\
&\quad -\delta_{ri}\left[\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{as},\widehat{E}_{bj}\right]\\
&= \delta_{qa}\left(\left[\widehat{E}_{pi},\widehat{E}_{bj}\right]\widehat{E}_{rs}+\widehat{E}_{pi}\left[\widehat{E}_{rs},\widehat{E}_{bj}\right]\right)\\
&\quad -\delta_{pi}\left(\left[\widehat{E}_{aq},\widehat{E}_{bj}\right]\widehat{E}_{rs}+\widehat{E}_{aq}\left[\widehat{E}_{rs},\widehat{E}_{bj}\right]\right)\\
&\quad +\delta_{sa}\left(\left[\widehat{E}_{pq},\widehat{E}_{bj}\right]\widehat{E}_{ri}+\widehat{E}_{pq}\left[\widehat{E}_{ri},\widehat{E}_{bj}\right]\right)\\
&\quad -\delta_{ri}\left(\left[\widehat{E}_{pq},\widehat{E}_{bj}\right]\widehat{E}_{as}+\widehat{E}_{pq}\left[\widehat{E}_{as},\widehat{E}_{bj}\right]\right)\\
&= \delta_{qa}\left(-\cancel{\delta_{ib}}\widehat{E}_{pj}-\delta_{pj}\widehat{E}_{bi}\right)\widehat{E}_{rs}+\delta_{qa}\left(\delta_{sb}\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{rj}-\delta_{rj}\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{bs}\right)\\
&\quad -\delta_{pi}\left(\delta_{qb}\widehat{E}_{aj}-\cancel{\delta_{aj}}\widehat{E}_{bq}\widehat{E}_{rs}+\widehat{E}_{aq}\left[\widehat{E}_{rs},\widehat{E}_{bj}\right]\right)\\
&\quad +\delta_{sa}\left(\delta_{qb}\widehat{E}_{pj}\widehat{E}_{ri}-\delta_{pj}\widehat{E}_{bq}\widehat{E}_{ri}+\widehat{E}_{pq}\left(\cancel{\delta_{ib}}\widehat{E}_{rj}-\delta_{rj}\widehat{E}_{bi}\right)\right)\\
&\quad -\delta_{ri}\left(\delta_{qb}\widehat{E}_{pj}\widehat{E}_{as}-\delta_{pj}\widehat{E}_{bq}\widehat{E}_{as}+\widehat{E}_{pq}\left(\delta_{sb}\widehat{E}_{ai}-\cancel{\delta_{aj}\widehat{E}_{bs}}\right)\right)
\end{aligned}
$$

# $E_{\mathrm{corr}}$ en CCSD de capa cerrada

Considerando solo los cuatro términos que contribuyen a $E_{\mathrm{corr}}$ en la ecuación anterior, se tiene que:

$$E_{\mathrm{corr}} = \frac{1}{2}\sum_{aibj}\left(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b\right)\left(\frac{1}{2}\right)\sum_{pqrs} g_{pqrs} \times$$

$$\langle \mathrm{HF}| \left(\delta_{qa}\delta_{sb}\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{rj} + \delta_{sa}\delta_{qb}\widehat{E}_{pj}\widehat{E}_{ri} - \delta_{rj}\delta_{sa}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{bi} - \delta_{ri}\delta_{sb}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{aj}\right)|\mathrm{HF}\rangle$$

# $E_{\text{corr}}$ en CCSD de capa cerrada

Considerando solo los cuatro términos que contribuyen a $E_{\text{corr}}$ en la ecuación anterior, se tiene que:

$$E_{\text{corr}} = \frac{1}{2}\sum_{aibj}\left(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b\right)\left(\frac{1}{2}\right)\sum_{pqrs} g_{pqrs}\times$$
$$\langle \mathrm{HF}|\left(\delta_{qa}\delta_{sb}\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{rj} + \delta_{sa}\delta_{qb}\widehat{E}_{pj}\widehat{E}_{ri} - \delta_{rj}\delta_{sa}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{bi} - \delta_{ri}\delta_{sb}\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{aj}\right)|\mathrm{HF}\rangle$$

Tomando en cuenta que:

- $\langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{pi}\widehat{E}_{rj}|\mathrm{HF}\rangle = 4\delta_{pi}\delta_{rj}$
- $\langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{pj}\widehat{E}_{ri}|\mathrm{HF}\rangle = 4\delta_{pj}\delta_{ri}$
- $\langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{bi}|\mathrm{HF}\rangle = \langle \mathrm{HF}|\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{E}_{bi}\right]|\mathrm{HF}\rangle =$
  $\delta_{qb}\langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{pi}|\mathrm{HF}\rangle - \delta_{pi}\cancel{\langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{bq}|\mathrm{HF}\rangle} = 2\delta_{qb}\delta_{pi}$
- $\langle \mathrm{HF}|\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{aj}|\mathrm{HF}\rangle = 2\delta_{qa}\delta_{pj}$

# Finalmente...

$$
\begin{aligned}
E_{\text{corr}} &= \frac{1}{4}\sum_{aibj}(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b)\Big(\sum_{pqrs} g_{pqrs}\big(4\delta_{qa}\delta_{sb}\delta_{pi}\delta_{rj} \\
&\quad + 4\delta_{sa}\delta_{qb}\delta_{pj}\delta_{ri} - 2\delta_{rj}\delta_{sa}\delta_{qb}\delta_{pi} - 2\delta_{ri}\delta_{sb}\delta_{qa}\delta_{pj}\big)\Big) \\
&= \frac{1}{4}\sum_{aibj}(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b)\left(4g_{iajb} + 4g_{jbia} - 2g_{ibaj} - 2g_{jaib}\right) \\
&= \sum_{aibj}\left(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b\right)\left(2g_{iajb} - g_{ibja}\right)
\end{aligned}
$$

# Ecuaciones ligadas de cúmulos acoplados

$$\widehat{H}\exp(\widehat{T})|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}\exp(\widehat{T})|Hf\rangle \Rightarrow \exp(-\widehat{T})\widehat{H}\exp(\widehat{T})|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\mathrm{HF}\rangle$$

# Ecuaciones ligadas de cúmulos acoplados

$$\widehat{H}\exp(\widehat{T})|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}\exp(\widehat{T})|Hf\rangle \Rightarrow \exp(-\widehat{T})\widehat{H}\exp(\widehat{T})|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\mathrm{HF}\rangle$$

Luego,

$$\langle\mathrm{HF}|\exp(-\widehat{T})\widehat{H}\exp(\widehat{T})|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}$$
$$\langle\mu|\exp(-\widehat{T})\widehat{H}\exp(\widehat{T})|\mathrm{HF}\rangle = 0$$

$\langle\mu|$ representa bras con excitaciones simples o dobles en CCSD.

$$\widehat{H}\exp(\widehat{T})|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}\exp(\widehat{T})|Hf\rangle \Rightarrow \exp(-\widehat{T})\widehat{H}\exp(\widehat{T})|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\mathrm{HF}\rangle$$

Luego,

$$\langle\mathrm{HF}|\exp(-\widehat{T})\widehat{H}\exp(\widehat{T})|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}$$
$$\langle\mu|\exp(-\widehat{T})\widehat{H}\exp(\widehat{T})|\mathrm{HF}\rangle = 0$$

$\langle\mu|$ representa bras con excitaciones simples o dobles en CCSD.

La expansión BCH es:

$$\exp(-\widehat{T})\widehat{H}\exp(\widehat{T}) = \widehat{H} + \left[\widehat{H},\widehat{T}\right] + \frac{1}{2}\left[\left[\widehat{H},\widehat{T}\right],\widehat{T}\right] + \ldots$$

$$\Omega = [\ldots [[A, T_n], T_{n_2}] \ldots, T_{n_k}] = 0$$

si $k > 2r_A$ donde $r_A$ es el rango de $\widehat{A}$. Como los rangos más altos dentro de $\widehat{H}$ es dos,

$$\exp(-\widehat{T})\widehat{H}\exp(\widehat{T}) = \widehat{H} + \left[\widehat{H}, \widehat{T}\right] + \frac{1}{2}\left[\left[\widehat{H}, \widehat{T}\right], \widehat{T}\right] + \frac{1}{6}\left[\left[\left[\widehat{H}, \widehat{T}\right], \widehat{T}\right], \widehat{T}\right] + \frac{1}{24}\left[\left[\left[\left[\widehat{H}, \widehat{T}\right], \widehat{T}\right], \widehat{T}\right], \widehat{T}\right]$$

Si $\widehat{T} = \widehat{T}_1 + \widehat{T}_2$,

$$\exp(-\widehat{T})\widehat{H}\exp(\widehat{T}) = \exp(-\widehat{T}_2)\widetilde{\widehat{H}}\exp(\widehat{T}_2)$$

donde $\widetilde{\widehat{H}} = \exp(-\widehat{T}_1)\widehat{H}\exp(\widehat{T}_1)$

$$\widetilde{\widehat{H}} = \exp(-\widehat{T}_1)\left(\sum_{pq} h_{pq} \sum_{\sigma} \widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma} \widehat{a}^{\dagger}_{q\sigma} + {}^{1}\!/_{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \times \right.$$
$$\left(\sum_{\sigma\tau} \widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma} \widehat{a}_{q\sigma} \widehat{a}^{\dagger}_{r\tau} \widehat{a}_{s\tau} - \delta_{qr} \sum_{\sigma} \widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma} \widehat{a}_{s\sigma}\right)$$
$$\left. + h_{nuc}\right) \exp(\widehat{T}_1)$$

$$\widetilde{\widehat{H}} = \exp(-\widehat{T}_1)\Bigg(\sum_{pq} h_{pq} \sum_{\sigma} \widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}\widehat{a}^{\dagger}_{q\sigma} + {}^1\!/_2 \sum_{pqrs} g_{pqrs} \times$$
$$\Bigg(\sum_{\sigma\tau} \widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}\widehat{a}_{q\sigma}\widehat{a}^{\dagger}_{r\tau}\widehat{a}_{s\tau} - \delta_{qr}\sum_{\sigma} \widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}\widehat{a}_{s\sigma}\Bigg)$$
$$+ h_{nuc}\Bigg)\exp(\widehat{T}_1)$$

$$= \sum_{pq} h_{pq} \sum_{\sigma} \widetilde{\widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}}\widetilde{\widehat{a}_{q\sigma}} + \frac{1}{2}\sum_{pqrs} g_{pqrs}\Bigg(\sum_{\sigma\tau} \widetilde{\widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}}\widetilde{\widehat{a}_{q\sigma}}\ldots\Bigg) \tag{11}$$

donde $\widetilde{\widehat{b}} = \exp(-\widehat{T}_1)\widehat{b}\exp(\widehat{T}_1) = \widehat{b} + \left[\widehat{b}, \widehat{T}_1\right]$

$$\widetilde{\hat{a}^{\dagger}_{p\sigma}} = \hat{a}^{\dagger}_{p\sigma} + \left[\hat{a}^{\dagger}_{p\sigma}, \widehat{T}_1\right] = \hat{a}^{\dagger}_{p\sigma} - \sum_{ia\tau} \delta_{\sigma\tau}\delta_{pi} t_i^a \hat{a}^{\dagger}_{a\tau} = \hat{a}^{\dagger}_{p\sigma} - \sum_{a} t_p^a \hat{a}^{\dagger}_{a\sigma}$$

$$\widetilde{\hat{a}^{\dagger}_{p\sigma}} = \hat{a}^{\dagger}_{p\sigma} + \left[\hat{a}^{\dagger}_{p\sigma}, \hat{T}_1\right] = \hat{a}^{\dagger}_{p\sigma} - \sum_{ia\tau} \delta_{\sigma\tau}\delta_{pi} t_i^a \hat{a}^{\dagger}_{a\tau} = \hat{a}^{\dagger}_{p\sigma} - \sum_{a} t_p^a \hat{a}^{\dagger}_{a\sigma}$$

y del mismo modo $\widetilde{\hat{a}_{p\sigma}} = \hat{a}_{p\sigma} + \sum_{i} t_i^p \hat{a}_{i\sigma}$

$$\widetilde{\widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}} = \widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma} + \left[\widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma}, \widehat{T}_1\right] = \widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma} - \sum_{ia\tau} \delta_{\sigma\tau}\delta_{pi} t_i^a \widehat{a}^{\dagger}_{a\tau} = \widehat{a}^{\dagger}_{p\sigma} - \sum_{a} t_p^a \widehat{a}^{\dagger}_{a\sigma}$$

y del mismo modo $\widetilde{\widehat{a}_{p\sigma}} = \widehat{a}_{p\sigma} + \sum_{i} t_i^p \widehat{a}_{i\sigma}$

Con lo que se demuestra que $\widehat{H}$ y $\widetilde{\widehat{H}}$ tienen el mismo rango.

$$\left[\dots\left[\left[\widehat{A},\widehat{T}_{n_1}\right],\widehat{T}_{n_2}\right],\dots,\widehat{T}_{n_k}\right]|\mathrm{HF}\rangle$$

tiene rangos de exitación

$$\sum_{i=1}^{k} n_i - r_A \leqslant s \leqslant \sum_{i=1}^{k} n_i + r_A - k$$

# Ecuaciones ligadas CCSD de capa cerrada

$$\left[\ldots\left[\left[\widehat{A}, \widehat{T}_{n_1}\right], \widehat{T}_{n_2}\right], \ldots, \widehat{T}_{n_k}\right] |\mathrm{HF}\rangle$$

tiene rangos de exitación

$$\sum_{i=1}^{k} n_i - r_A \leqslant s \leqslant \sum_{i=1}^{k} n_i + r_A - k$$

Por lo que las proyecciones con las excitaciones singles y las dobles son:

$$\langle \mu_1 | \left( \widetilde{\widehat{H}} + \left[ \widetilde{\widehat{H}}, \widehat{T}_2 \right] \right) |\mathrm{HF}\rangle = 0$$

$$\langle \mu_2 | \left( \widetilde{\widehat{H}} + \left[ \widetilde{\widehat{H}}, \widehat{T}_2 \right] + \frac{1}{2} \left[ \left[ \widetilde{\widehat{H}}, \widehat{T}_2 \right], \widehat{T}_2 \right] \right) |\mathrm{HF}\rangle = 0$$

# Conclusión

Se presentaron algunos fundamentos del formalismo de segunda cuantización y su aplicación a la teoría de cúmulos acoplados CCSD de capa cerrada.