

Fock space. Sea $\{\chi_p(\vec{x})\}$ un conjunto de espín orbitales ortonormales. Considérese un determinante de Slater de N electrones formado por N funciones χ_p :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \dots & \\ & & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

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

$$|\vec{l}\rangle = |l_1 l_2 \dots l_{N-1} l_N\rangle \quad \text{donde } l_p = \begin{cases} 0 & \text{si } \phi_p \text{ está desocupado} \\ 1 & \text{si } \phi_p \text{ está ocupado} \end{cases}$$

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

$$\begin{aligned} & |1\ 0\ 0\rangle \quad |1\ 1\ 0\rangle \\ |0\ 0\ 0\rangle; & |0\ 1\ 0\rangle; |1\ 0\ 1\rangle; |1\ 1\ 1\rangle \\ & |0\ 0\ 1\rangle \quad |0\ 1\ 1\rangle \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} & |1\ 0\ 0\ 0\rangle \quad |1\ 1\ 0\ 0\rangle \\ |0\ 0\ 0\ 0\rangle; & |0\ 1\ 0\ 0\rangle \quad |1\ 0\ 1\ 0\rangle \\ & |0\ 0\ 1\ 0\rangle; |1\ 0\ 0\ 1\rangle \quad \text{etc.} \\ & |0\ 0\ 0\ 1\rangle \quad |0\ 1\ 1\ 0\rangle \\ & \quad \quad \quad |0\ 0\ 0\ 0\rangle \end{aligned}$$

Estos vectores forman una base del espacio de Fock

Base ortonormal $\langle k|l \rangle = \prod \delta_{k_p l_p}$

A notar

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

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

$$|\vec{c}\rangle = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle$$

Operadores de creación y aniquilación.

$$a_p^\dagger |K\rangle = (1 - n_p) \Gamma_p^{\vec{k}} |k_1, k_2, \dots, \underline{1}_p, \dots, k_n\rangle$$

$$a_p |K\rangle = n_p \Gamma_p^{\vec{k}} |k_1, k_2, \dots, \underline{0}_p, \dots, k_n\rangle$$

$$\text{con } \Gamma_p^{\vec{k}} = \prod_{\alpha=1}^{p-1} (-1)^{k_\alpha}$$

A notar:

-) a_p^\dagger coloca un electrón en la p -ésima posición si está desocupada. Si está ocupada, arroja como resultado cero.
-) a_p destruye un electrón en la p -ésima posición si está ocupada. Si está desocupada da como resultado cero.

...) a_p^* construye sobre los kets, pero destruye sobre los bras

$$a_p |K\rangle = K_p \prod_p^{\vec{k}} |K_1 K_2 \dots \underline{0}_p \dots K_M\rangle \rightleftharpoons$$

$$\langle K| a_p^* = K_p \prod_p^{\vec{k}} \langle K_1 K_2 \dots 0_p \dots |$$

....) Algo similar para los operadores a_p : destruyen sobre los kets y crean sobre los bras

(colocar la ecuación adjunta relevante)

Los operadores de creación y de aniquilación satisfacen las relaciones

$$\{a_p, a_q\} = \{a_p^+, a_q^+\} = 0 \quad \{a_p^+, a_q\} = \delta_{pq}$$

Representación de operadores en segunda cuantización

Primera cuantización

Segunda cuantización

dependen de la base de espín orbitales

$$\langle SD(k) | \theta^c | SD(l) \rangle = \langle k | \theta | l \rangle$$

No depende de la base de espín orbitales

No dependen de la base de espín orbitales

Por lo tanto, los operadores en segunda cuantización dependen de la base de espín orbitales

Las reglas de Condon-Slater (página 70 de Szabo)

·
·
·

constituyen la manera de determinar la forma de los operadores en 1era. cuantización

Ejemplo: operadores monoeléctricos

La forma más general de un operador monoeléctrico en segunda cuantización es $f = \sum_{p,q} f_{pq} a_p^\dagger a_q$ correspondiente a $f^c(\vec{x}_1)$

El valor esperado para un vector de número de ocupación

$$\begin{aligned} \langle K | \theta | K \rangle &= \sum_{p,q} f_{pq} \langle K | a_p^\dagger a_q | K \rangle = \sum_{p,q} f_{pq} \underbrace{\delta_{pq}}_{K_p | K \rangle} \langle K | a_p^\dagger a_p | K \rangle \\ &= \sum_p f_{pp} K_p \end{aligned}$$

este resultado sugiere que $f_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{x}) f^c(\vec{x}) \chi_q(\vec{x}) d\vec{x}$

y en realidad es en el caso. Se puede demostrar que en segunda cuantización los operadores monoeléctricos y bieléctricos tienen la forma

$$f = \sum_{pq} f_{pq} a_p^\dagger a_q, \quad g = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q$$

$$\text{con } f_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{x}) f^c(\vec{x}) \chi_q(\vec{x}) d\vec{x} \quad \text{y} \quad g_{pqrs} = \iint \chi_p^*(\vec{x}_1) \chi_r^*(\vec{x}_2) g(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \chi_q(\vec{x}_1) \chi_s(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

Por ejemplo, el Hamiltoniano electrónico es... (1.4.39)
- (1.4.42)

La consideración del espín trae consigo algunas simplificaciones. Los espín orbitales $\{\chi_p(\vec{x})\}$ que constituyen la base para el espacio de Fock se pueden escribir como

$$\chi_p(\vec{x}) = \Psi_p(\vec{r}) \sigma(m_s)$$

donde $\sigma(m_s)$ es una función de espín $\alpha(m_s)$ o $\beta(m_s)$. Nótese que una suma sobre una letra mayúscula representa una suma sobre un índice en minúscula y σ .

$$\sum_P \rightarrow \sum_{P\sigma}$$

De este modo, si un operador monoeléctrico no depende de las coordenadas de espín, se tiene que:

$$f = \sum_{pq} f_{pq} a_p^\dagger a_q = \sum_{p\sigma, q\tau} f_{p\sigma, q\tau} a_{p\sigma}^\dagger a_{q\tau}$$

con

$$f_{p\sigma, q\tau} = \iint \psi_p^*(\vec{r}) \sigma(m_s) f(\vec{r}) \psi_q(\vec{r}) \tau(m_s) d\vec{r} dm_s$$

$$= \int \sigma^*(m_s) \tau(m_s) dm_s \int \psi_p^*(\vec{r}) f(\vec{r}) \psi_q(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$= \delta_{\sigma\tau} f_{pq} \quad \text{y entouces}$$

$$f = \sum_{p\sigma, q\tau} \delta_{\sigma\tau} f_{pq} a_{p\sigma}^\dagger a_{q\tau} = \sum_{p\sigma, q\tau} f_{pq} a_{p\sigma}^\dagger a_{q\tau} = \sum_{pq} f_{pq} \sum_{\sigma} a_{p\sigma}^\dagger a_{q\sigma}$$

$$= \sum_{pq} f_{pq} E_{pq}$$

De manera semejante, se puede mostrar que si un operador bieletrónico no depende de las coordenadas de espín, entonces

$$g = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} (E_{pq} E_{rs} - S_{qr} E_{ps}).$$

De nueva cuenta, nótese que la suma corre sobre índices de orbitales moleculares y no espín orbitales. Ahora, el Hamiltoniano se puede escribir como:

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} E_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} (E_{pq} E_{rs} - S_{qr} E_{ps}) + h_{nuc}$$

El operador E_{pq} es conocido como operador excitación singlete y tiene propiedades importantes que se discuten a continuación

Los operadores E_{pq} satisfacen las siguientes relaciones

$$[E_{pq}, \hat{S}_-] = [E_{pq}, \hat{S}_+] = [E_{pq}, \hat{S}_z] = 0$$

las cuales implican a su vez $[E_{pq}, \hat{S}^2] = 0$

Un corolario importante de esto es que se pueden llevar a cabo 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

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

El estado $E_{pq}|0\rangle$ (si se cumple que $E_{pq}|0\rangle \neq 0$) tiene los mismos números cuánticos de espín S y M_S

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 E_{pq}|0\rangle &= E_{pq} \hat{S}^2 |0\rangle = E_{pq} (S(S+1)) |0\rangle \\ &= S(S+1) E_{pq}|0\rangle\end{aligned}$$

(escribir la misma historia con S_z)

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

Reducción de rango.

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
$\sum p a$	0
a_p^+	$1/2$
$a a$	$1/2$
$E_{pq} = \sum_{\sigma} a_{p\sigma}^{\dagger} a_{q\sigma}$	<u>1</u>

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 $r_1 + r_2 - 1$

Ejemplos 1) $[a_p, a_q] = [a_p^+, a_q^+] = 0$

$$[a_p^+, a_q] = [a_q^+, a_p] = \delta_{pq}$$

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

$$\begin{aligned}
 [a_p^+, a_q^+ a_r] &= \cancel{[a_p^+, a_q^+]} a_r - a_q^+ [a_p^+, a_r] \\
 &= -\delta_{pr} a_q^+
 \end{aligned}$$

Del mismo modo se deja como ejercicio

$$[a_p, a_q^+ a_r] = \underbrace{\delta_{pq}}_{1/2} a_r + a_q^+ \underbrace{\delta_{pr}}_{1/2}$$

$$3) [a_p^+ a_q, a_r^+ a_s] = \delta_{qr} a_p^+ a_s - \delta_{ps} a_r^+ a_q$$

Como $[AB, C] = [A, C]B + A[B, C]$

$$ABC - CAB = (\cancel{AC} - CA)B + A(BC - \cancel{CB})$$

entonces, se tiene que

$$\begin{aligned} \left[\underbrace{a_p^+}_{A} \underbrace{a_q}_{B}, \underbrace{a_r^+}_{C} a_s \right] &= \left[a_p^+, a_r^+ a_s \right] a_q + a_p^+ \left[a_q, a_r^+ a_s \right] \\ &= -\delta_{pr} a_r^+ a_q + \delta_{qr} a_p^+ a_s \end{aligned}$$

Ejercicio: Evaluar el conmutador anidado doblemente

$$\left[a_t^+, \left[a_p^+ a_q, a_r^+ a_s \right] \right]$$

y verificar la reducción de rango

4) Con base en el resultado 3) se tiene

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

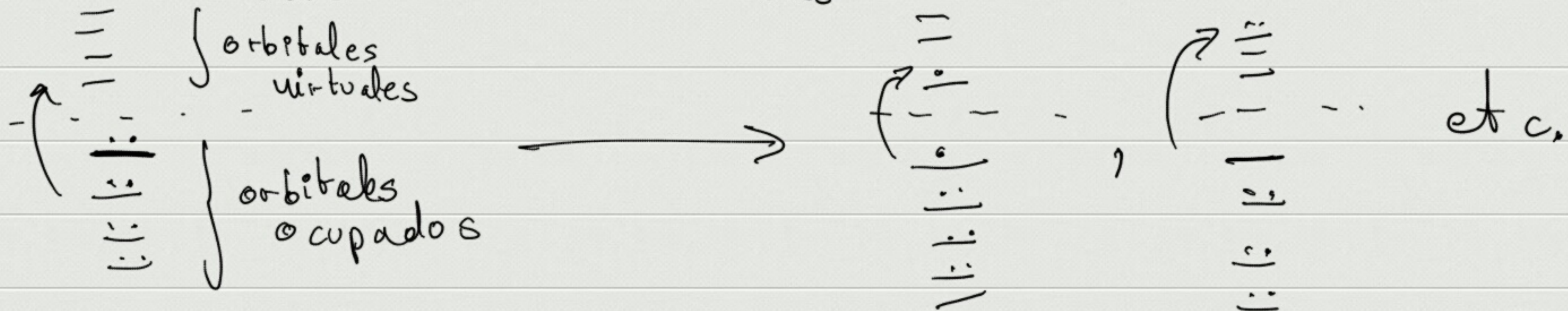
Este resultado se utiliza extensivamente en la discusión del modelo $\hat{A}\hat{A}$ que se hace a continuación

Correlación electrónica.

Si Ψ es un determinante de Slater

$$P^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P^\alpha(\vec{r}_1) P^\beta(\vec{r}_2)$$

eso quiere decir que el movimiento de electrones con coordenadas distintas de espín no está correlacionado, si Ψ 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 de HF



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

$$|\hat{G}\hat{G}\rangle = \exp(\hat{T})|HF\rangle$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots$$

\hat{T}_1 es el operador de excitaciones simples $\hat{T}_1 = \sum_{J \neq A} t_J^A a_A^\dagger a_J$

\hat{T}_2 es el operador de excitaciones dobles $\hat{T}_2 = \sum_{\substack{A > B \\ J > K}} t_{JJ}^{AB} a_A^\dagger a_J^\dagger a_B a_K$
etc.

J, K, L, \dots son orbitales ocupados; A, B, C, \dots son orbitales virtuales

Se parte de $\hat{H} | \hat{a} \hat{a} \rangle = \hat{H} \exp(\hat{T}) | HF \rangle = E_{cc} \exp(\hat{T}) | HF \rangle$

Como $\langle HF | \hat{a} \hat{a} \rangle = \langle HF | \exp(\hat{T}) | HF \rangle = \langle HF | HF \rangle + \cancel{\langle HF | \hat{T} | HF \rangle} + \dots = 1$

entonces

$$\langle HF | \hat{H} | \hat{a} \hat{a} \rangle = E_{cc}$$

Puesto que el Hamiltoniano no puede acoplar con el estado de HF excitaciones más grandes que dos, entonces:

$$\langle HF | \hat{H} | \hat{a} \hat{a} \rangle = \langle HF | \hat{H} (1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2) | HF \rangle = E_{cc}$$

Y

$$\bar{E}_{cc} - \bar{E}_{HF} = E_{corr} = \langle HF | \hat{H} (\hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2) | HF \rangle$$

independientemente del truncamiento de \hat{T}

Restricciones importantes 1) $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$

2) Vamos a considerar teoría restringida de espín

$$\hat{T}_1 = \sum_{ia} t_i^a E_{ai} \quad \text{y} \quad \hat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{aibj} t_{ij}^{ab} E_{ai} E_{bj}$$

Notemos que $[E_{ai}, E_{bj}] = \delta_{ib} E_{aj} - \delta_{aj} E_{bi} = 0 \Rightarrow t_{ij}^{ab} = t_{ji}^{ba}$

3) El estado de referencia es un determinante de Slater de capa cerrada. Luego

$$E_{\text{corr}} = \langle HF | \hat{H} \left(\hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 \right) | HF \rangle$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{aibj} t_{ij}^{ab} E_{ai} E_{bj}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{a \neq b, j} (t_{ij}^{\tilde{a}b} + t_{ij}^{\tilde{a}e}) \langle HF | \hat{H} \underbrace{E_{ai} E_{bj}}_+ | HF \rangle$$

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

$$\langle HF | \hat{H} E_{ai} E_{bj} | HF \rangle = \langle HF | [\hat{H}, E_{ai}] E_{bj} | HF \rangle = \langle HF | [[\hat{H}, E_{ai}], E_{bj}] | HF \rangle$$

$$\text{Como } \hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} E_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} (E_{pq} E_{rs} - \delta_{qr} E_{ps}) + h_{nuc}$$

es necesario evaluar los conmutadores $[[E_{pq}, E_{ai}], E_{bj}]$ y $[[E_{pq} E_{rs}, E_{ai}], E_{bj}]$.

Acercas del primer conmutador, se tiene que:

$$[[E_{pq}, E_{ai}], E_{bj}] = [\delta_{qa} E_{pi} - \delta_{pi} E_{aq}, E_{bj}]$$

$$= \delta_{qa} (\cancel{\delta_{rb} E_{pj}} - \delta_{pj} E_{bi}) - \delta_{pi} (\delta_{qb} E_{aj} - \delta_{aj} E_{bq})$$

$$= \boxed{-\delta_{qa} \delta_{pj} E_{bi} - \delta_{pi} \delta_{qb} E_{aj}}$$

Ninguno contribuye a $\langle H \rangle$ porque $\langle H | E_{ai} = 0$

y para el segundo empezamos con

$$[E_{pq} E_{rs}, E_{ai}] = [E_{pq}, E_{ai}] E_{rs} + E_{pq} [E_{rs}, E_{ai}]$$

$$= \delta_{qa} E_{pi} E_{rs} - \delta_{pi} E_{aq} E_{rs} + \delta_{sa} E_{pq} E_{ri} - \delta_{ri} E_{pq} E_{as}$$

y entonces

$$[[E_{pq} E_{rs}, E_{ai}], E_{bj}] = [\delta_{qa} E_{pi} E_{rs} - \delta_{pi} E_{aq} E_{rs} + \delta_{sa} E_{pq} E_{ri} - \delta_{ri} E_{pq} E_{as}, E_{bj}]$$

$$= \delta_{qa} [E_{pi} E_{rs}, E_{bj}] - \delta_{pi} [E_{aq} E_{rs}, E_{bj}] + \delta_{sa} [E_{pq} E_{ri}, E_{bj}] - \delta_{ri} [E_{pq} E_{as}, E_{bj}]$$

$$= \delta_{qa} ([E_{pi}, E_{bj}] E_{rs} + E_{pi} [E_{rs}, E_{bj}]) - \delta_{pi} ([E_{aq}, E_{bj}] E_{rs} + E_{aq} [E_{rs}, E_{bj}]) + \delta_{sa} ([E_{pq}, E_{bj}] E_{ri} + E_{pq} [E_{ri}, E_{bj}]) - \delta_{ri} ([E_{pq}, E_{bj}] E_{as} + E_{pq} [E_{as}, E_{bj}])$$

$$= \delta_{qa} (-\cancel{\delta_{ib}} E_{pj} - \delta_{pj} E_{bi}) E_{rs} + \delta_{qa} (\delta_{sb} E_{pi} E_{rj} - \delta_{rj} E_{pi} E_{bs}) - \delta_{pi} (\delta_{qb} E_{aj} E_{rs} - \cancel{\delta_{aj}} E_{bq} E_{rs} + E_{aq} [E_{rs}, E_{bj}])$$

$$+ \delta_{sa} (\delta_{qb} E_{pj} E_{ri} - \delta_{pj} E_{bq} E_{ri} + E_{pq} (\cancel{\delta_{ib}} E_{rj} - \delta_{rj} E_{bi}))$$

$$- \delta_{ri} (\delta_{qb} E_{pj} E_{as} - \delta_{pj} E_{bq} E_{as} + E_{pq} (\delta_{sb} E_{aj} - \cancel{\delta_{aj}} E_{bs}))$$

entonces, tenemos que:

$$E_{\text{corr}} = \frac{1}{2} \sum_{a,b,j} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b) \left(\frac{1}{2} \right) \sum_{pqrs} \mathcal{D}_{pqrs} \times$$

$$\langle \text{HF} | (\delta_{qa} \delta_{sb} E_{pi} E_{rj} + \delta_{sa} \delta_{qb} E_{pj} E_{ri} - \delta_{rj} \delta_{sa} E_{pq} E_{bi} - \delta_{ri} \delta_{sb} E_{pq} E_{aj}) | \text{HF} \rangle$$

considerando que:

$$\langle \text{HF} | E_{pi} E_{rj} | \text{HF} \rangle = 4 \delta_{pi} \delta_{rj}$$

$$\langle \text{HF} | E_{pj} E_{ri} | \text{HF} \rangle = 4 \delta_{pj} \delta_{ri}$$

$$\begin{aligned} \langle \text{HF} | E_{pq} E_{bi} | \text{HF} \rangle &= \langle \text{HF} | [E_{pq}, E_{bi}] | \text{HF} \rangle = \delta_{qb} \langle \text{HF} | E_{pi} | \text{HF} \rangle - \delta_{pi} \langle \text{HF} | E_{bq} | \text{HF} \rangle \\ &= 2 \delta_{qb} \delta_{pi} \end{aligned}$$

$$\langle \text{HF} | E_{pq} E_{aj} | \text{HF} \rangle = 2 \delta_{qa} \delta_{pj}$$

$$E_{\text{corr}} = \frac{1}{4} \sum_{a \neq b} (f_{ij}^{ab} + f_i^a f_j^b) \left(\sum_{r \neq s} g_{rs} \left(4\delta_{ra}\delta_{sb}\delta_{pi}\delta_{rj} + 4\delta_{sa}\delta_{rb}\delta_{pj}\delta_{ri} \right. \right. \\ \left. \left. - 2\delta_{rj}\delta_{sa}\delta_{rb}\delta_{pi} - 2\delta_{ri}\delta_{sb}\delta_{ra}\delta_{pj} \right) \right)$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{a \neq b} (f_{ij}^{ab} + f_i^a f_j^b) (4g_{iajb} + 4g_{jbia} - 2i_{bja} - 2j_{aib})$$

$$= \sum_{a \neq b} (f_{ij}^{ab} + f_i^a f_j^b) (2g_{iajb} - g_{ibja})$$

Ecuaciones conectadas de cúmulos acoplados

$$\hat{H} \exp(\tau) |HF\rangle = E \exp(\tau) |HF\rangle \Rightarrow \exp(-\hat{\tau}) \hat{H} \exp(\tau) |HF\rangle = E |HF\rangle$$

y entonces

$$\langle HF | \exp(-\hat{\tau}) \hat{H} \exp(\hat{\tau}) | HF \rangle = E$$

$$\langle \mu | \exp(-\hat{\tau}) \hat{H} \exp(\hat{\tau}) | HF \rangle = 0$$

y

Recordando la expansión BCH, tenemos que:

$$\exp(-\hat{\tau}) \hat{H} \exp(\hat{\tau}) = \hat{H} + [\hat{H}, \hat{\tau}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{\tau}], \hat{\tau}] + \dots$$

Con base en el siguiente teorema

$$\Omega = [\dots [[A, T_{n_1}], T_{n_2}] \dots, T_{n_k}] = \mathcal{O}$$

Se $k > 2r_A$ donde r_A es el rango de \hat{A} . Por tanto,

$$\begin{aligned} \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) &= \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{6} [[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] \\ &\quad + \frac{1}{24} [[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] \end{aligned}$$

Ahora, si $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$

$$\exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) = \exp(-\hat{T}_2) \tilde{\hat{H}} \exp(\hat{T}_2)$$

$$\text{donde } \tilde{\hat{H}} = \exp(-\hat{T}_1) \hat{H} \exp(\hat{T}_1)$$

$\tilde{\hat{H}}$ tiene el mismo rango de \hat{H}

$$\tilde{\hat{H}} = \exp(-T_3) \left(\sum_{pq} h_{pq} \sum_{\sigma} a_{p\sigma}^{\dagger} a_{q\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \left(\sum_{\sigma\tau} a_{p\sigma}^{\dagger} a_{q\sigma} a_{r\tau}^{\dagger} a_{s\tau} - \delta_{qr} \sum_{\sigma} a_{p\sigma}^{\dagger} a_{q\sigma} \right) + h_{uoc} \right) \exp(T_3)$$

$$= \sum_{pq} h_{pq} \sum_{\sigma} \tilde{a}_{p\sigma}^{\dagger} \tilde{a}_{q\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \left(\sum_{\sigma\tau} \tilde{a}_{p\sigma}^{\dagger} \tilde{a}_{q\sigma} \dots \right)$$

donde $\tilde{\hat{b}} = \exp(-T_3) \hat{b} \exp(T_3)$

de modo que $\tilde{a}_{p\sigma}^{\dagger} = a_{p\sigma}^{\dagger} + [a_{p\sigma}^{\dagger}, T_3] = a_{p\sigma}^{\dagger} - \sum_{i\alpha} \delta_{\sigma\alpha} \delta_{pi} t_i^{\alpha} a_{\alpha\sigma}^{\dagger}$
 $= a_{p\sigma}^{\dagger} - \sum_{\alpha} t_p^{\alpha} a_{\alpha\sigma}^{\dagger}$

y del mismo modo $\tilde{a}_{p\sigma} = a_{p\sigma} + \sum_i b_i^p a_{i\sigma}$

Con lo que se demuestra que H y \hat{H} tienen el mismo rango.

Finalmente,

$$[\dots [[A, T_{n_1}], T_{n_2}] \dots, T_{n_k}] |HF\rangle$$

tiene rangos de excitación

$$\sum_{i=1}^k n_i - r_A \leq S \leq \sum_{i=1}^k n_i + r_A - k$$

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

$$\langle \mu_1 | \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}_2] | HF \rangle = 0 \quad \text{y} \quad \langle \mu_2 | \hat{H} + [\hat{H}, T_2] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, T_2], T_2] | HF \rangle = 0$$