

# **Excitaciones en sistemas cuánticos de bosones impenetrables: desarrollo de metodologías y aplicaciones**

**Excitations in quantum systems of hard-core bosons:  
development of methodologies and applications**

**Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas**

Autoría

**Adán Garros**

Dirección

**Dr. Diego R. Alcoba**

**Dr. Pablo Capuzzi**



Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

**Universidad de Buenos Aires**

Buenos Aires, 2022

*Excitaciones en sistemas cuánticos de bosones impenetrables: desarrollo de metodologías y aplicaciones* © 2022 de Adán Garros está bajo una licencia CC BY-NC-ND 4.0. Para ver una copia de esta licencia, visite [https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es\\_ES](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es_ES)

*Excitations in quantum systems of hard-core bosons: development of methodologies and applications* © 2022 by Adán Garros is licensed under CC BY-NC-ND 4.0. To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

**Tema:** Excitaciones en sistemas cuánticos de bosones impenetrables: desarrollo de metodologías y aplicaciones.

**Autoría:** Adán Garros.

**Dirección:** Diego R. Alcoba y Pablo Capuzzi.

**Lugar de trabajo:** Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

**Jurado:** Mónica A. Pickholz, Horacio M. Cataldo y Alberto Camjayi.

**Profesora:** Silvina Ponce Dawson.

**Fecha de iniciación:** 20 de agosto de 2021.

**Fecha de finalización:** 19 de julio de 2022.

**Fecha de examen:** 1 de agosto de 2022.

Adán Garros

Mónica A. Pickholz

Diego R. Alcoba

Horacio M. Cataldo

Pablo Capuzzi

Alberto Camjayi

Silvina Ponce Dawson



# Reconocimientos

Esta tesis fue posible gracias a todas las personas que han acompañado mi camino.

Expreso mi sincero reconocimiento y agradecimiento a mis directores Diego Alcoba y Pablo Capuzzi, quienes han puesto toda su dedicación e interés en la dirección de esta tesis. Extiendo mi reconocimiento a Cristina Caputo, Germán Patterson y Pablo Fierens por su contribución a mi formación académica. Extiendo una mención a Ofelia Oña, Elías Ríos, Jorge Dukelsky, Gustavo Massaccesi y Francisco Fernández por las colaboraciones mantenidas. Expreso mi agradecimiento a mi casa de estudios, docentes, estudiantes, compañeros y compatriotas, quienes sostienen el privilegio de la educación pública con esfuerzo diario. Extiendo mi reconocimiento a Gabriela Peláez, Verónica Pérez Schuster, Sebastián Abelleira, Damián López, Manuel Insaurralde, Ricardo Hastings, Sasha Brenner, Matías Bachetti, Juan Pablo Grisales, Facundo Munafo, Maximiliano Inafuku, Fernando Marlasca, Nadia Bascopé y todas las amistades y compañeros de este camino. Añado interpretación propia y razonable del mentado Ignacio Gael Vosonte.

Agradezco el fuerte e incondicional apoyo moral de Rosa Araya, Graciela Merlino, Roberto Giménez, Ramón González Lobo, Demián Fassi, Celsa Avalos y Ricardo Annibaldi, así como también de Sheyla Pedrozo y Ricardo Palermo. Expreso mi reconocimiento a mi familia extendida, Rosa De Vicente, Alejandrina Barbieri, Guillermina Isturiz, Laura Garros y Cecilia Gallardo. Agradezco haber tenido determinación e integridad para crecer y superarme frente a todo el daño que me causaron mis progenitores, Alejandra Collo y Alejandro Garros: *requiescant in pace in aeternum*.

Agradezco profundamente a mi pareja y compañero de vida, Joaquín Ordóñez.

ΕΝ ΑΡΧΗ ΗΝ Ο ΛΟΓΟΣ  
ΚΑΙ Ο ΛΟΓΟΣ ΗΝ ΠΡΟΣ ΤΟΝ ΘΕΟΝ  
ΚΑΙ ΘΕΟΣ ΗΝ Ο ΛΟΓΟΣ

# Resumen

El problema cuántico de muchos cuerpos presenta, en general, complejidad exponencial en la dimensión del sistema. Esta complejidad implica que, eventualmente, sea prohibitivo resolverlo en forma exacta. El desafío general ha sido evitar esta complejidad exponencial mediante métodos que capturen la información relevante del sistema. La presente tesis tiene como principal motivación abordar el problema cuántico de muchos cuerpos mediante el desarrollo, implementación y aplicación de métodos originales. Nuestro trabajo de investigación abordó este problema sobre la base de tres paradigmas teóricos: las *matrices de densidad reducida* (RDM), la *interacción de configuraciones doblemente ocupadas* (DOCI) y el método de las *ecuaciones de movimiento* (EOM). Las RDM son representaciones compactas de los estados del problema que preservan información reducida de éstos. El espacio de DOCI es un subespacio simplificado del problema que conserva propiedades características. El método de las EOM reformula el problema primigenio en términos de aproximaciones basadas en operadores de excitación y estados de referencia. La amalgamación de estos tres paradigmas proveyeron la base de nuestro trabajo de investigación. La estratégica línea de trabajo adoptada nos permitió desarrollar nuevos métodos de EOM basados en RDM y el espacio de DOCI. Puntualmente, desarrollamos, implementamos y aplicamos satisfactoriamente dos métodos originales que denominamos la *aproximación de fases al azar en el espacio de DOCI* (RPA-DOCI) y el *método del operador hermítico en el espacio de DOCI* (HOM-DOCI). En su esencia, esta tesis acompaña la motivación y el desafío del problema de muchos cuerpos.

# Abstract

The quantum many-body problem presents, in general, exponential complexity in the dimension of the system. This complexity means that it is eventually prohibitively expensive to solve it exactly. The general challenge has been to avoid this exponential complexity by methods that capture the relevant information of the system. The main motivation of the present thesis is to address the quantum many-body problem by developing, implementing and applying original methods. Our research work addressed this problem on the basis of three theoretical paradigms: the *reduced density matrices* (RDMs), the *doubly occupied configuration interaction* (DOCI) and the *equations of motion* (EOM) method. The RDMs are compact representations of the states of the problem that preserve reduced information of the states. The DOCI space is a simplified subspace of the problem that preserves characteristic properties. The EOM method reformulates the primordial problem in terms of approximations based on excitation operators and reference states. The amalgamation of these three paradigms provided the basis for our research work. The adopted strategic line of work allowed us to develop new EOM methods based on RDMs and the DOCI space. Specifically, we successfully developed, implemented and applied two original methods that we call the *random phase approximation in the DOCI space* (RPA-DOCI) and the *hermitian operator method in the DOCI space* (HOM-DOCI). In its essence, this thesis accompanies the motivation and challenge of the many-body problem.



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>10</b>
<b>2. Desarrollo de los métodos</b>	<b>14</b>
<b>3. Implementación de los métodos</b>	<b>22</b>
<b>4. Aplicación en modelos</b>	<b>39</b>
4.1. Modelos integrables de Richardson-Gaudin . . . . .	39
4.2. Redes de espines . . . . .	47
4.3. Sistemas moleculares . . . . .	55
<b>5. Conclusión</b>	<b>61</b>
<b>A. Apéndices</b>	<b>64</b>
A.1. Formalismo de segunda cuantización . . . . .	64
A.2. Técnica variacional de matrices de densidad reducida de segundo orden . .	65
A.3. Código fuente de la implementación . . . . .	71
<b>Referencias</b>	<b>86</b>
<b>Siglas</b>	<b>94</b>

# 1. Introducción

La naturaleza física de las partículas, especialmente en una escala fundamental, es el objeto de estudio de la mecánica cuántica. En esta teoría, la descripción cuántica no relativista de las partículas tuvo su expresión máxima en la ecuación de Schrödinger. En un caso estacionario, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es

$$\hat{H} |\psi\rangle = E_\psi |\psi\rangle . \quad (1.1)$$

Esta ecuación refleja la existencia de estados  $|\psi\rangle$  con energías  $E_\psi$  de un sistema físico, representado por su Hamiltoniano  $\hat{H}$ . La resolución de este sistema se reduce a la resolución de un problema matemático de autovalores (energías) y autovectores (estados).

Un sistema cuántico de muchos cuerpos (*i.e.*, partículas) puede adoptar distintas configuraciones (*i.e.*, estados). Cada *configuración del sistema* se determina conforme a las configuraciones individuales de cada cuerpo. Por ejemplo, en el caso de un sistema fermiónico finito, la *dimensión del sistema* (número de configuraciones del sistema) es

$$K = \binom{L}{N} = \frac{L!}{N!(L-N)!} , \quad (1.2)$$

donde  $N$  es el número de cuerpos del sistema y  $L$  es el número de *estados de 1-cuerpo* (configuraciones posibles de cada cuerpo). En este sentido, cada estado  $|\psi\rangle$  del sistema es una realización particular, dentro del espacio de  $K$  configuraciones del sistema, que satisface la ecuación de Schrödinger.

Un *problema cuántico de muchos cuerpos* presenta, en general, un crecimiento exponencial de la dimensión  $K$  del sistema como función de la dimensión  $L$  de estados de

1-cuerpo. Por ejemplo, la ecuación (1.2) para un número  $N = L/2$  de cuerpos verifica que

$$\binom{L}{L/2} \approx \frac{2^L}{\sqrt{\pi L/2}} \sim O(2^L).$$

Este crecimiento exponencial implica que, eventualmente, sea prácticamente prohibitivo resolver en forma exacta el sistema. Esta imposibilidad, conocida como *complejidad exponencial*, es el principal problema de la mecánica cuántica de muchos cuerpos [1]. El desafío general ha sido evitar esta complejidad exponencial, mediante métodos que capturen la información relevante del sistema y permitan, por ejemplo, estudiar un problema equivalente con *complejidad polinomial*.

La presente tesis tiene como principal motivación abordar el problema cuántico de muchos cuerpos mediante el desarrollo, implementación y aplicación de métodos originales. Este paradigma fue cabalmente sintetizado por Dirac en 1929:

*“Las leyes físicas subyacentes necesarias para la teoría matemática de una gran parte de la física y de toda la química son, pues, completamente conocidas, y la dificultad es sólo que la aplicación exacta de estas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas para ser solubles. Por lo tanto, es deseable que se desarrollen métodos prácticos aproximados de aplicación de la mecánica cuántica, que puedan conducir a una explicación de las principales características de los sistemas atómicos complejos sin demasiado cálculo.”* [2]

El problema cuántico de muchos cuerpos, especialmente en el caso electrónico, fue abordado por distintos métodos y enfoques. En el campo de la química cuántica [3, 4], el enfoque tradicional consiste en partir de una solución de campo medio en la aproximación de *Hartree-Fock* (HF) y mejorarla añadiendo excitaciones de complejidad creciente, por ejemplo, mediante métodos como la *interacción de configuraciones* (CI, o *configuration interaction*) [5], el *clúster acoplado* (CC, o *coupled cluster*) [6] o la teoría de perturbaciones de *Møller-Plesset* (MP). Sin embargo, estos métodos presentan dificultades en regímenes de fuerte correlación electrónica, ya que están basados en una referencia de HF que es dominada por una única configuración (determinante de Slater).

Las limitaciones de los métodos basados en una única configuración pueden ser superadas a través de una aproximación de múltiples configuraciones. Por ejemplo, el método del *campo autoconsistente multiconfiguracional* (MCSCF, o *multi-configurational self-consistent field*) [3, 7] expande los estados como una combinación lineal de distintas configuraciones y realiza una optimización de los coeficientes y orbitales de la CI. Asimismo, en el caso de técnicas variacionales, se pueden ejemplificar las *redes de tensores* (TN, o *tensor networks*) [8-11], los algoritmos de *Monte-Carlo cuántico* (QMC, o *quantum Monte-Carlo*) [12-19] o el *grupo de renormalización de la matriz de densidad* (DMRG, *density matrix*

*renormalization group*) [8, 20-22].

Un enfoque muy distinto al problema de muchos cuerpos se centra en las *matrices de densidad reducida* (RDM, o *reduced density matrices*) [23-25]. Las RDM son objetos compactos que contienen cierta información reducida de los estados de un sistema, tal que esta información es suficiente para la evaluación de valores esperados. En particular, la energía de cualquier sistema que interactúa de a pares puede escribirse como una función lineal exacta de las RDM de segundo orden (2-RDM). Esto permite resolver parcialmente el problema con complejidad polinómica, a partir de optimizar las 2-RDM [26]. Esta optimización debe limitarse a la clase de 2-RDM que provengan de funciones de onda (o matrices de densidad), lo cual se satisface imponiendo condiciones de  $N$ -representabilidad [27-30]. Este enfoque, conocido como la técnica variacional de 2-RDM (v2RDM), se ha aplicado con diferentes grados de éxito en problemas de química cuántica [30-32], física nuclear [33, 34] y materia condensada [29, 35, 36].

En los últimos años, la determinación de RDM de estados fundamentales se ha enfocado en el espacio de *interacción de configuraciones doblemente ocupadas* (DOCI, o *doubly occupied configuration interaction*) [37-42]. En el espacio de DOCI, cada estado espacial de 1-partícula sólo puede estar vacío u ocupado por un par electrónico, también denominado bosón impenetrable (HCB, o *hard-core boson*). El interés en este espacio de DOCI radica en su capacidad para describir la mayor parte de la correlación electrónica estática [37, 41, 43, 44] y, a su vez, simplificar drásticamente la estructura de las RDM [45, 46] y el escalamiento de la técnica v2RDM [47-49]. Esto ha permitido determinar con gran exactitud las energías y RDM de estados fundamentales de sistemas moleculares con alta correlación electrónica [47, 50], de superconductores modelo [51, 52] y de fases magnéticas con correlación en redes de espines [53].

La disponibilidad de RDM de estados fundamentales provocó un resurgimiento de métodos basados en la determinación de estados excitados a partir de un estado de referencia. En este sentido, el método de las *ecuaciones de movimiento* (EOM, o *equations of motion*) de Rowe [54] permite reformular el problema de muchos cuerpos en términos de ecuaciones que sólo dependen de las RDM de algún estado de referencia, sea éste fundamental o excitado. En particular, el autor derivó las EOM de la *aproximación de fases al azar* (RPA, o *random phase approximation*) de Bohm y Pines [55-58]. En sucesión, Bouten *et al.* propusieron el *método del operador hermítico* (HOM, o *hermitian operator method*) [59] con el objetivo de superar las limitaciones de las EOM de la RPA, lo cual continuó con trabajos posteriores de Bouten, van Leuven, Mihailović y Rosina [33, 60, 61]. Asimismo, Valdemoro *et al.* [62, 63] desarrollaron un método propio, inspirado en el trabajo de Bouten *et al.* [59].

La estratégica línea de trabajo discutida pone en evidencia la posibilidad de desarrollar nuevos métodos de EOM que utilicen RDM en el espacio de DOCI. En este trabajo de tesis hemos desarrollado, implementado y aplicado dos métodos originales basadas en el HOM y la RPA en el espacio de DOCI, que denominamos el HOM-DOCI y la RPA-DOCI, respectivamente.

El cuerpo de este trabajo de tesis continúa del siguiente modo. En el capítulo 2 presentamos nuestro desarrollo original del HOM-DOCI y la RPA-DOCI. En el capítulo 3 discutimos la implementación práctica y computacional de estos métodos, así como una caracterización general que permita establecer el rendimiento, resultados típicos y metodologías de análisis. En el capítulo 4 presentamos los resultados de la aplicación de los métodos en sistemas de interés físico: modelos integrables de Richardson-Gaudin [52, 64], redes de espines [65, 66] y sistemas moleculares en la aproximación de DOCI [45, 49]. Finalmente, en el capítulo 5 presentamos la conclusión de esta tesis.

## 2. Desarrollo de los métodos

Según se discutió en la introducción, la resolución de la ecuación de Schrödinger presenta complejidad exponencial con la dimensión del sistema. En general, esto implica que sólo sea factible determinar cierta información reducida del sistema, como puede ser aquella asociada a algún *estado de referencia*  $|\psi\rangle$ , ya sea éste fundamental o excitado. Bajo esta línea de pensamiento, se podría proponer un conjunto de *operadores de excitación*

$$\hat{Q}_\mu^\dagger = |\mu\rangle \langle\psi| \quad (2.1)$$

cuya acción, sobre el estado de referencia  $|\psi\rangle$ , dé lugar a los distintos *estados excitados*

$$|\mu\rangle = \hat{Q}_\mu^\dagger |\psi\rangle \quad (2.2)$$

con energías  $E_\mu$ , según el Hamiltoniano  $\hat{H}$  bajo estudio, tal que se verifique

$$\hat{H}\hat{Q}_\mu^\dagger |\psi\rangle = E_\mu |\mu\rangle . \quad (2.3)$$

Una estrategia de interés, a fines de resolver la ecuación (2.3), surge al reformular la misma en términos de *ecuaciones de movimiento* (EOM, o *equations of motion*) [54] que sólo dependan de valores esperados de operadores sobre el estado de referencia  $|\psi\rangle$ . Con este objetivo, de acuerdo a las ecuaciones (2.2) y (2.3), es posible generar el siguiente conjunto de contracciones

$$\langle\psi|\hat{R}\hat{H}\hat{Q}_\mu^\dagger|\psi\rangle = E_\mu \langle\psi|\hat{R}\hat{Q}_\mu^\dagger|\psi\rangle , \quad (2.4a)$$

$$\langle\psi|\hat{R}\hat{Q}_\mu^\dagger\hat{H}|\psi\rangle = E_\psi \langle\psi|\hat{R}\hat{Q}_\mu^\dagger|\psi\rangle , \quad (2.4b)$$

$$\langle\psi|\hat{H}\hat{Q}_\mu^\dagger\hat{R}|\psi\rangle = E_\psi \langle\psi|\hat{Q}_\mu^\dagger\hat{R}|\psi\rangle , \quad (2.4c)$$

$$\langle\psi|\hat{Q}_\mu^\dagger\hat{H}\hat{R}|\psi\rangle = E_\mu \langle\psi|\hat{Q}_\mu^\dagger\hat{R}|\psi\rangle , \quad (2.4d)$$

donde  $\hat{R}$  son operadores arbitrarios pero estructuralmente similares a  $\hat{Q}_\mu^\dagger$ , en el sentido en que permitirán generar una base de representación de las excitaciones. La ecuación (2.4d), como tal, no se satisface salvo que se imponga alguna condición adicional sobre el operador  $\hat{Q}_\mu^\dagger$ . Una posibilidad surge al imponer la *condición de aniquilación*

$$\hat{Q}_\mu |\psi\rangle = 0, \quad (2.5)$$

en cuyo caso  $\langle\psi|\mu\rangle = 0$  y las ecuaciones (2.4c) y (2.4d) valen trivialmente cero. Bajo esta condición, las ecuaciones (2.4) se pueden resumir en la EOM de una versión extendida de la *aproximación de fases al azar* (RPA, o *random phase approximation*) [54] dada como

$$\langle\psi| \left[ \hat{R}, [\hat{H}, \hat{Q}_\mu^\dagger] \right] |\psi\rangle = \omega_\mu \langle\psi| [\hat{R}, \hat{Q}_\mu^\dagger] |\psi\rangle, \quad (2.6)$$

donde  $[\cdot, \cdot]$  son conmutadores y  $\omega_\mu = E_\mu - E_\psi$  son energías de excitación. La aproximación, propia de la ecuación (2.6), surge al proponer una forma específica para los operadores de excitación  $\hat{Q}_\mu^\dagger$ , por ejemplo, restringiéndolos a ser operadores de 1-cuerpo. Esto permite disminuir la complejidad y dimensión del problema original. Además de lo anterior, en general, la información disponible del estado de referencia  $|\psi\rangle$  es reducida y aproximada.

La ecuación (2.6), por construcción, presenta dos limitaciones severas [59] debidas a las aproximaciones de  $\hat{Q}_\mu^\dagger$  y  $|\psi\rangle$ . La primera es que no existe garantía de que se satisfaga la condición de aniquilación (2.5) por defecto, salvo en casos particulares en que, por ejemplo, el estado de referencia  $|\psi\rangle$  sea un determinante de Slater o bien tenga una simetría especial. La segunda es que la EOM (2.6) genera soluciones espurias con energías negativas de excitación ( $\omega_\mu < 0$ ), lo cual resulta poco satisfactorio. Desde el punto de vista práctico, estas energías negativas se pueden ignorar, siempre que la resolución del sistema sea estable y correcta [67]. Ahora bien, no hay garantía de que esto ocurra, aun si la condición de aniquilación es aproximadamente satisfecha según  $\langle\psi|\hat{Q}_\mu^\dagger\hat{Q}_\nu|\psi\rangle \approx 0$ .

Estas dos limitaciones, propias de la formulación (2.6), impulsaron a Bouten *et al.* [59] a proponer otro operador de excitación, distinto al (2.1), que permita prescindir totalmente de la condición de aniquilación (2.5). Bajo esa idea, los autores propusieron un conjunto de *operadores hermíticos* de excitación de la forma

$$\hat{Q}_\mu^\dagger = \hat{Q}_\mu = |\psi\rangle \langle\mu| + |\mu\rangle \langle\psi| \quad (2.7)$$

que satisfacen automáticamente la ecuación (2.4d), de modo tal que resulta innecesario imponer la condición de aniquilación (2.5). A partir de esto, construyen la EOM del *método del operador hermítico* (HOM, o *hermitian operator method*), cuya ecuación puede

ser formulada a partir de las ecuaciones (2.4) como

$$\langle \psi | \left[ \hat{R}, [\hat{H}, \hat{Q}_\mu] \right] | \psi \rangle = \omega_\mu \langle \psi | \{ \hat{R}, \hat{Q}_\mu \} | \psi \rangle, \quad (2.8)$$

tal que término derecho introduce el uso del anticonmutador  $\{\cdot, \cdot\}$ .

En su formulación original, Bouten *et al.* sólo desarrollaron el HOM para sistemas fermiónicos. En la presente tesis, proponemos y desarrollamos una extensión original y novedosa del HOM para sistemas de bosones impenetrables. Definimos como *bosón impenetrable* (HCB, o *hard-core boson*) a la cuasipartícula de naturaleza emergente correspondiente a un par fermiónico (siempre apareado), o bien a un pseudo-bosón que debe verificar el principio de exclusión de Pauli.

El espacio partícula-hueco de fermiones restringido al caso de HCB se denomina espacio de *interacción de configuraciones doblemente ocupadas* (DOCI, o *doubly occupied configuration interaction*). Si definimos el *número de precedencia* (o *seniority number*) como el número de fermiones desapareados en un sistema, el espacio de DOCI conforma un *espacio de precedencia nula*. Tal como se discutió en la introducción, este espacio de DOCI resulta de especial interés ya que, recientemente, se han desarrollado diversas técnicas que permiten determinar con gran exactitud las propiedades del estado fundamental de un sistema en el espacio de DOCI. De este modo, a partir de utilizar las propiedades de ese estado fundamental como estado de referencia  $|\psi\rangle$ , nuestros métodos permiten determinar las propiedades de los distintos estados excitados  $|\mu\rangle$ .

En términos del formalismo de segunda cuantización, cuya síntesis puede encontrarse en el apéndice A.1, los operadores de creación  $b_i^\dagger$  y aniquilación  $b_i$  de HCB pueden definirse en términos de sus análogos fermiónicos como

$$b_i^\dagger = a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger, \quad b_i = a_{i\alpha} a_{i\beta}, \quad (2.9)$$

donde  $i$  son los índices de la base espacial de estados de 1-electrón de dimensión  $L$ , y donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las dos posibles proyecciones de espín. Alternativamente, los operadores de HCB pueden definirse como los operadores bosónicos con la condición adicional  $b_i^{\dagger 2} \equiv 0$ . En cualquier caso, las reglas de conmutación correspondientes a los operadores de HCB son

$$\left[ b_i, b_j^\dagger \right] = \delta_{ij}(1 - 2n_i), \quad [b_i, b_j] = [b_i^\dagger, b_j^\dagger] = 0, \quad \left( n_i = b_i^\dagger b_i \right) \quad (2.10)$$

donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker y  $n_i$  es el operador número de HCB.



En este trabajo, los sistemas de HCB bajo estudio tienen un Hamiltoniano general

$$\hat{H} = \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} = \sum_{ij} h_{ij}^{(1)} b_i^\dagger b_j + \sum_{ij} h_{ij}^{(2)} n_i n_j, \quad (2.11)$$

donde  $\hat{H}^{(1)}$  y  $\hat{H}^{(2)}$  son operadores de 1- y 2-HCB, respectivamente. La determinación de valores de expectación, como puede ser la energía, se simplifica mediante la utilización de *matrices de densidad reducida* (RDM, o *reduced density matrices*). Definimos las siguientes componentes de RDM de orden  $p$  ( $p$ -RDM) del estado de referencia  $|\psi\rangle$  como

$$\Pi^i = \langle \psi | n_i | \psi \rangle, \quad (2.12a)$$

$$\Pi_{ij} = \langle \psi | b_i^\dagger b_j | \psi \rangle, \quad (2.12b)$$

$$\Pi^{ij} = \langle \psi | n_i n_j | \psi \rangle, \quad (2.12c)$$

$$\Pi_{jk}^i = \langle \psi | b_j^\dagger n_i b_k | \psi \rangle, \quad (2.12d)$$

$$\Pi^{ijk} = \langle \psi | n_i n_j n_k | \psi \rangle, \quad (2.12e)$$

$$\Pi_{ijkl} = \langle \psi | b_i^\dagger b_j^\dagger b_l b_k | \psi \rangle, \quad (2.12f)$$

$$\Pi_{kl}^{ij} = \langle \psi | b_k^\dagger n_i n_j b_l | \psi \rangle, \quad (2.12g)$$

$$\Pi^{ijkl} = \langle \psi | n_i n_j n_k n_l | \psi \rangle, \quad (2.12h)$$

correspondientes a la 1-RDM ( $\Pi^i$ ), 2-RDM ( $\Pi_{ij}, \Pi^{ij}$ ), 3-RDM ( $\Pi_{jk}^i, \Pi^{ijk}$ ) y 4-RDM ( $\Pi_{ijkl}, \Pi_{kl}^{ij}, \Pi^{ijkl}$ ). El orden  $p$  de las RDM sigue la convención asociada a los operadores fermiónicos que componen aquellos de HCB. Estas definiciones permiten, por ejemplo, expresar la energía de un estado  $|\psi\rangle$  en términos de su 2-RDM como

$$E_\psi = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{ij} \left[ h_{ij}^{(1)} \Pi_{ij} + h_{ij}^{(2)} \Pi^{ij} \right]. \quad (2.13)$$

Nuestra extensión del HOM para HCB, que denominamos HOM-DOCI, surge de proponer un conjunto de operadores hermíticos de 1-HCB

$$\hat{Q}_\mu = \hat{Q}_\mu^{(+)} + \iota \hat{Q}_\mu^{(-)} = \sum_{cd} q_{\mu,cd}^{(+)} \left( b_c^\dagger b_d + b_d^\dagger b_c \right) + \iota \sum_{cd} q_{\mu,cd}^{(-)} \left( b_c^\dagger b_d - b_d^\dagger b_c \right) \quad (2.14)$$

donde  $\iota$  es la unidad imaginaria y  $q_{\mu,cd}^{(\pm)}$  son coeficientes reales<sup>1</sup>. Asimismo, preservando la estructura del operador hermítico (2.14), se propone el conjunto de operadores

$$\hat{R}_{ab} = \hat{R}_{ab}^{(+)} + \iota \hat{R}_{ab}^{(-)} = \left( b_a^\dagger b_b + b_b^\dagger b_a \right) + \iota \left( b_a^\dagger b_b - b_b^\dagger b_a \right), \quad (a, b = 1, \dots, L) \quad (2.15)$$

---

<sup>1</sup>Alternativamente, podrían haberse definido operadores hermíticos  $\hat{Q}_\mu = \sum_{cd} q_{\mu,cd} b_c^\dagger b_d$ , a expensas de permitir que  $q_{\mu,cd} = q_{\mu,cd}^{(+)} + q_{\mu,dc}^{(+)} + \iota q_{\mu,cd}^{(-)} - \iota q_{\mu,dc}^{(-)}$  sean complejos.

necesarios para conformar una base para el espacio de excitaciones. La diferenciación explícita entre la parte simétrica (+) y antisimétrica (−) asegura que cada  $\hat{Q}_\mu$  sea hermítico, aun en su forma compleja. Esta elección particular de  $\hat{Q}_\mu$  permite reconstruir un conjunto de estados excitados basados en excitaciones simples de HCB, respecto del estado de referencia  $|\psi\rangle$ . Si bien es posible proponer operadores de mayor orden, a fines de reproducir más fielmente la correlación de partículas, esto implicaría elevar la complejidad de resolución y dimensión del problema resultante.

Reemplazando nuestro *ansatz* de operadores (2.14) y (2.15) en los términos izquierdo y derecho de la ecuación (2.8) del HOM, obtenemos que

$$\langle\psi| \left[ \hat{R}_{ab}, [\hat{H}, \hat{Q}_\mu] \right] |\psi\rangle = \sum_{cd} \left( \mathcal{H}_{abcd}^{(+)} q_{\mu,cd}^{(+)} - \mathcal{H}_{abcd}^{(-)} q_{\mu,cd}^{(-)} + i\tilde{\mathcal{H}}_{abcd}^{(+)} q_{\mu,cd}^{(+)} + i\tilde{\mathcal{H}}_{abcd}^{(-)} q_{\mu,cd}^{(-)} \right), \quad (2.16a)$$

$$\omega_\mu \langle\psi| \{ \hat{R}_{ab}, \hat{Q}_\mu \} |\psi\rangle = \omega_\mu \sum_{cd} \left( \mathcal{G}_{abcd}^{(+)} q_{\mu,cd}^{(+)} - \mathcal{G}_{abcd}^{(-)} q_{\mu,cd}^{(-)} + i\tilde{\mathcal{G}}_{abcd}^{(+)} q_{\mu,cd}^{(+)} + i\tilde{\mathcal{G}}_{abcd}^{(-)} q_{\mu,cd}^{(-)} \right), \quad (2.16b)$$

donde los diversos funcionales definidos como

$$\mathcal{G}_{abcd}^{(\pm)} = \mathcal{G}_{abcd} \pm \mathcal{G}_{abdc} \pm \mathcal{G}_{bacd} + \mathcal{G}_{badc}, \quad \mathcal{H}_{abcd}^{(\pm)} = \mathcal{H}_{abcd} \pm \mathcal{H}_{abdc} \pm \mathcal{H}_{bacd} + \mathcal{H}_{badc}, \quad (2.17a)$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{abcd}^{(\pm)} = \mathcal{G}_{abcd} \pm \mathcal{G}_{abdc} \mp \mathcal{G}_{bacd} - \mathcal{G}_{badc}, \quad \tilde{\mathcal{H}}_{abcd}^{(\pm)} = \mathcal{H}_{abcd} \pm \mathcal{H}_{abdc} \mp \mathcal{H}_{bacd} - \mathcal{H}_{badc}, \quad (2.17b)$$

sólo dependen de las 2-, 3- y 4-RDM definidas en (2.12), tales que las componentes

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{abcd} &= \langle\psi| \{ b_a^\dagger b_b, b_c^\dagger b_d \} |\psi\rangle \\ &= 2 \Pi_{acbd} + \delta_{bc} \left( \Pi_{ad} - 2 \Pi_{ad}^b \right) + \delta_{ad} \left( \Pi_{cb} - 2 \Pi_{cb}^a \right) \end{aligned} \quad (2.18)$$

se vinculan con la matriz de métrica  $G$ -partícula-hueco, propuesta por Garrod y Percus [68] como hermítica y semidefinida positiva; mientras que las componentes

$$\mathcal{H}_{abcd} = \mathcal{H}_{abcd}^{(1)} + \mathcal{H}_{abcd}^{(2)} \quad (2.19)$$

se vinculan con los términos  $\hat{H}^{(1)}$  y  $\hat{H}^{(2)}$  del Hamiltoniano (2.11) como

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{abcd}^{(1)} &= \sum_{ij} h_{ij}^{(1)} \langle\psi| \left[ b_a^\dagger b_b, [b_i^\dagger b_j, b_c^\dagger b_d] \right] |\psi\rangle \\ &= h_{bc}^{(1)} \left( \Pi_{ad} - 2 \Pi_{ad}^c - 2 \Pi_{ad}^b + 4 \Pi_{ad}^{bc} \right) + h_{ad}^{(1)} \left( \Pi_{bc} - 2 \Pi_{cb}^d - 2 \Pi_{cb}^a + 4 \Pi_{cb}^{ad} \right) \\ &\quad + 2 \delta_{bd} \sum_i h_{id}^{(1)} \Pi_{acbi} + 2 \delta_{ac} \sum_i h_{ic}^{(1)} \Pi_{iadb} \\ &\quad - \delta_{ad} \left[ \sum_i h_{ic}^{(1)} \left( \Pi_{ib} - 2 \Pi_{ib}^c - 2 \Pi_{ib}^a + 4 \Pi_{ib}^{ac} \right) + 2 \sum_i h_{id}^{(1)} \Pi_{acbi} \right] \\ &\quad - \delta_{bc} \left[ \sum_i h_{id}^{(1)} \left( \Pi_{ai} - 2 \Pi_{ai}^d - 2 \Pi_{ai}^b + 4 \Pi_{ai}^{bd} \right) + 2 \sum_i h_{ic}^{(1)} \Pi_{iadb} \right], \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{abcd}^{(2)} &= \sum_{ij} h_{ij}^{(2)} \langle \psi | [b_a^\dagger b_b, [n_i n_j, b_c^\dagger b_d]] | \psi \rangle \\
&= 2 \left( h_{bc}^{(2)} - h_{bd}^{(2)} + h_{ad}^{(2)} - h_{ac}^{(2)} \right) \Pi_{cabd} \\
&\quad - \delta_{ad} \left[ \left( h_{cc}^{(2)} - h_{dd}^{(2)} \right) \left( \Pi_{cb} - 2 \Pi_{cb}^a \right) + \sum_i \left( h_{ic}^{(2)} - h_{id}^{(2)} \right) \left( 2 \Pi_{cb}^i - 4 \Pi_{iacb} \right) \right] \\
&\quad + \delta_{bc} \left[ \left( h_{cc}^{(2)} - h_{dd}^{(2)} \right) \left( \Pi_{ad} - 2 \Pi_{ad}^b \right) + \sum_i \left( h_{ic}^{(2)} - h_{id}^{(2)} \right) \left( 2 \Pi_{ad}^i - 4 \Pi_{ibad} \right) \right].
\end{aligned} \tag{2.21}$$

Finalmente, igualando los términos izquierdo (2.16a) y derecho (2.16b), junto a las distintas expresiones halladas, se obtiene la EOM del HOM-DOCI, asociada a un problema de autovalores generalizado que se puede representar como

$$\begin{bmatrix} \mathcal{H}^{(+)} & \iota \tilde{\mathcal{H}}^{(-)} \\ \iota \tilde{\mathcal{H}}^{(+)} & \mathcal{H}^{(-)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_\mu^{(+)} \\ q_\mu^{(-)} \end{bmatrix} = \omega_\mu \begin{bmatrix} \mathcal{G}^{(+)} & \iota \tilde{\mathcal{G}}^{(-)} \\ \iota \tilde{\mathcal{G}}^{(+)} & \mathcal{G}^{(-)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_\mu^{(+)} \\ q_\mu^{(-)} \end{bmatrix}. \tag{2.22}$$

Asumiendo que las energías de excitación  $\omega_\mu$  son reales y que, por construcción, los diversos funcionales y coeficientes también son reales, entonces es posible desacoplar las partes real e imaginaria del sistema. Inclusive, en ese caso, la parte simétrica (+) y antisimétrica (-) se desacoplan automáticamente. En virtud de esto, obtenemos la formulación final de la extensión HOM-DOCI, que denominamos sHOM-DOCI para el caso simétrico (+) y aHOM-DOCI para el caso antisimétrico (-), cuyas ecuaciones son

$$\mathcal{H}^{(\pm)} q_\mu^{(\pm)} = \omega_\mu^{(\pm)} \mathcal{G}^{(\pm)} q_\mu^{(\pm)} \quad \longleftrightarrow \quad \sum_{cd} \mathcal{H}_{abcd}^{(\pm)} q_{\mu,cd}^{(\pm)} = \omega_\mu^{(\pm)} \sum_{cd} \mathcal{G}_{abcd}^{(\pm)} q_{\mu,cd}^{(\pm)}, \tag{2.23}$$

de forma que, correspondientemente, los operadores hermíticos también resultan desacoplados en sus partes simétrica y antisimétrica<sup>2</sup> como

$$\hat{Q}_\mu^{(\pm)} = \sum_{cd} q_{\mu,cd}^{(\pm)} \left( b_c^\dagger b_d \pm b_d^\dagger b_c \right). \tag{2.24}$$

Siguiendo la misma estrategia, también construimos la extensión más sencilla posible, que denominamos nHOM-DOCI (n), basada en los siguientes operadores hermíticos

$$\hat{Q}_\mu^{(n)} = \sum_c q_{\mu,c}^{(n)} n_c, \tag{2.25}$$

---

<sup>2</sup>Si bien el operador antisimétrico  $\hat{Q}_\mu^{(-)}$  es antihermítico, por sí solo, debe entenderse que ajustar éste con la fase imaginaria  $\iota$  satisface automáticamente la ecuación del HOM, lo cual no afecta la determinación del operador de excitación ni de sus energías o estados asociados.

tal que, fijando el operador arbitrario como  $\hat{R}_a^{(n)} = n_a$ , obtenemos

$$\mathcal{H}^{(n)} q_\mu^{(n)} = \omega_\mu^{(n)} \mathcal{G}^{(n)} q_\mu^{(n)} \quad \longleftrightarrow \quad \sum_c \mathcal{H}_{ac}^{(n)} q_{\mu,c}^{(n)} = \omega_\mu^{(n)} \sum_c \mathcal{G}_{ac}^{(n)} q_{\mu,c}^{(n)}, \quad (2.26)$$

donde los respectivos funcionales son

$$\mathcal{G}_{ac}^{(n)} = 2 \Pi^{ac}, \quad \mathcal{H}_{ac}^{(n)} = 2 h_{ac}^{(1)} \Pi_{ac} - 2 \delta_{ac} \sum_i h_{ia}^{(1)} \Pi_{ia}. \quad (2.27)$$

Asimismo, extendimos la técnica de RPA a HCB, que denominamos RPA-DOCI (r). Para ello, consideramos un conjunto de operadores de excitación

$$\hat{Q}_\mu^{(r)\dagger} = \sum_{c>d} X_{\mu,cd} b_c^\dagger b_d - Y_{\mu,cd} b_d^\dagger b_c \quad \longleftrightarrow \quad \hat{Q}_\mu^{(r)\dagger} |\psi\rangle = |\mu^{(r)}\rangle \quad (2.28)$$

que, según se discutió, deben satisfacer la condición de aniquilación

$$\hat{Q}_\nu^{(r)} = \sum_{c>d} X_{\nu,cd} b_d^\dagger b_c - Y_{\nu,cd} b_c^\dagger b_d \quad \longleftrightarrow \quad \hat{Q}_\nu^{(r)} |\psi\rangle = 0. \quad (2.29)$$

Alternativamente, la condición de aniquilación puede expresarse como

$$0 = \langle \psi | \hat{Q}_\mu^{(r)\dagger} \hat{Q}_\nu^{(r)} | \psi \rangle = \sum_{\substack{a>b \\ c>d}} \left( X_{\mu,ab} X_{\nu,cd} \mathcal{K}_{abcd} - X_{\mu,ab} Y_{\nu,cd} \mathcal{K}_{abcd} \right. \\ \left. - Y_{\mu,ab} X_{\nu,cd} \mathcal{K}_{badc} + Y_{\mu,ab} Y_{\nu,cd} \mathcal{K}_{bacd} \right), \quad (2.30)$$

donde el funcional  $\mathcal{K}$  depende de las 2-, 3- y 4-RDM como

$$\mathcal{K}_{abcd} = \Pi_{acbd} - \delta_{cb} \left( \Pi_{ad} - 2 \Pi_{ad}^b \right). \quad (2.31)$$

En este caso, consideramos operadores  $\hat{R}_{ab}^{(r)} = b_a^\dagger b_b$  y produjimos un conjunto de EOM

$$\langle \psi | \left[ b_a^\dagger b_b, \left[ \hat{H}, \hat{Q}_\mu^{(r)\dagger} \right] \right] | \psi \rangle = \omega_\mu^{(r)} \langle \psi | \left[ b_a^\dagger b_b, \hat{Q}_\mu^{(r)\dagger} \right] | \psi \rangle, \quad (\forall a \neq b) \quad (2.32)$$

que, como tal, puede separarse en dos expresiones que satisfagan  $a > b$  como

$$\sum_{c>d} \mathcal{H}_{abcd} X_{\mu,cd} - \mathcal{H}_{abdc} Y_{\mu,cd} = \omega_\mu^{(r)} \sum_{c>d} (\mathcal{F}_{abcd} X_{\mu,cd} - \mathcal{F}_{abdc} Y_{\mu,cd}), \quad (2.33a)$$

$$\sum_{c>d} \mathcal{H}_{bacd} X_{\mu,cd} - \mathcal{H}_{badc} Y_{\mu,cd} = \omega_\mu^{(r)} \sum_{c>d} (\mathcal{F}_{bacd} X_{\mu,cd} - \mathcal{F}_{badc} Y_{\mu,cd}), \quad (2.33b)$$

donde  $\mathcal{H}_{abcd}$  es idéntico al determinado en las expresiones (2.19), (2.20) y (2.21); y

$$\mathcal{F}_{abcd} = \langle \psi | [b_a^\dagger b_b, b_c^\dagger b_d] | \psi \rangle = \delta_{bc} (\Pi_{ad} - 2 \Pi_{ad}^b) - \delta_{ad} (\Pi_{cb} - 2 \Pi_{cb}^a). \quad (2.34)$$

Dado que los funcionales verifican que  $\mathcal{H}_{abcd} = \mathcal{H}_{badc}$  y que  $\mathcal{F}_{abcd} = -\mathcal{F}_{badc}$ , la segunda ecuación (2.33b) puede ser reescrita como

$$\sum_{c>d} \mathcal{H}_{abdc} X_{\mu,cd} - \mathcal{H}_{abcd} Y_{\mu,cd} = \omega_\mu^{(r)} \sum_{c>d} (-\mathcal{F}_{abdc} X_{\mu,cd} + \mathcal{F}_{abcd} Y_{\mu,cd}), \quad (2.35)$$

de modo que las ecuaciones (2.33a) y (2.35) de la RPA-DOCI se corresponden con un problema de autovalores generalizado, representable como

$$\begin{bmatrix} \mathcal{H} & -\mathcal{H}' \\ \mathcal{H}' & -\mathcal{H} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_\mu \\ Y_\mu \end{bmatrix} = \omega_\mu^{(r)} \begin{bmatrix} \mathcal{F} & -\mathcal{F}' \\ -\mathcal{F}' & \mathcal{F} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_\mu \\ Y_\mu \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

donde  $\mathcal{H}'_{abcd} = \mathcal{H}_{abdc}$  y  $\mathcal{F}'_{abcd} = \mathcal{F}_{abdc}$ .

### 3. Implementación de los métodos

A la luz de los métodos que desarrollamos, correspondientes al HOM-DOCI y la RPA-DOCI, procedemos con la implementación de los mismos. Para ello, primero corresponde ampliar y verificar explícitamente la representación matricial en cada caso desarrollado, a fines de posibilitar su implementación computacional.

El caso más sencillo es el nHOM-DOCI y su ecuación (2.26) se expande como

$$\mathcal{H}_{a1}^{(n)} q_{\mu,1}^{(n)} + \dots + \mathcal{H}_{aL}^{(n)} q_{\mu,L}^{(n)} = \omega_{\mu}^{(n)} \left( \mathcal{G}_{a1}^{(n)} q_{\mu,1}^{(n)} + \dots + \mathcal{G}_{aL}^{(n)} q_{\mu,L}^{(n)} \right)$$

para cada  $a \in \{1, \dots, L\}$ , donde  $L$  es la dimensión de la base de estados de 1-HCB, de forma que se obtiene una representación matricial

$$\begin{bmatrix} \mathcal{H}_{11}^{(n)} & \dots & \mathcal{H}_{1L}^{(n)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{H}_{L1}^{(n)} & \dots & \mathcal{H}_{LL}^{(n)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{\mu,1}^{(n)} \\ \vdots \\ q_{\mu,L}^{(n)} \end{bmatrix} = \omega_{\mu}^{(n)} \begin{bmatrix} \mathcal{G}_{11}^{(n)} & \dots & \mathcal{G}_{1L}^{(n)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{G}_{L1}^{(n)} & \dots & \mathcal{G}_{LL}^{(n)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{\mu,1}^{(n)} \\ \vdots \\ q_{\mu,L}^{(n)} \end{bmatrix}. \quad (3.1)$$

La anterior representación (3.1) permite identificar claramente que la dimensión del espacio asociado al nHOM-DOCI es  $L$ , es decir, la propia dimensión de la base de estados de 1-HCB. En consecuencia, la dimensión del nHOM-DOCI tiene complejidad polinomial  $O(L)$ , a diferencia de la complejidad exponencial  $O(2^L)$  de la ecuación de Schrödinger primigenia. Además de esta complejidad, asociada a la dimensión del problema, corresponde considerar la complejidad computacional asociada a su resolución numérica. En computación, el tiempo o número de operaciones requerido para resolver cierto algoritmo es generalmente definido como *complejidad temporal* [69]. La resolución de un problema de autovalores generalizado tiene, considerando el algoritmo más básico posible, una complejidad temporal máxima  $O(n^3)$ , donde  $n$  es la dimensión del sistema asociado. Luego, el nHOM-DOCI tiene una complejidad temporal máxima  $O(L^3)$ .

El conjunto de soluciones resultante del problema de autovalores generalizado (3.1) es

$$\omega_\mu^{(n)} : q_\mu^{(n)} = \begin{bmatrix} q_{\mu,1}^{(n)} \\ \vdots \\ q_{\mu,L}^{(n)} \end{bmatrix} \longleftrightarrow |\mu^{(n)}\rangle = \hat{Q}_\mu^{(n)} |\psi\rangle = \sum_c q_{\mu,c}^{(n)} n_c |\psi\rangle, \quad (3.2)$$

tal que cada energía de excitación  $\omega_\mu^{(n)}$  tiene asociada su correspondiente estado excitado  $|\mu^{(n)}\rangle$  generado por  $\hat{Q}_\mu^{(n)}$ . Si consideramos una base  $\{|\chi_i\rangle\}$  de estados de  $N$ -HCB, tal que  $|\psi\rangle = \sum_j |\chi_j\rangle \psi_j$ , entonces cada estado de excitación en dicha base es

$$\begin{aligned} |\mu^{(n)}\rangle &= \sum_i \langle \chi_i | \mu^{(n)} \rangle |\chi_i\rangle = \sum_i \langle \chi_i | \hat{Q}_\mu^{(n)} |\psi\rangle |\chi_i\rangle = \sum_{ij} \langle \chi_i | \hat{Q}_\mu^{(n)} |\chi_j\rangle \langle \chi_j | \psi\rangle |\chi_i\rangle \\ &= \sum_{ijc} q_{\mu,c}^{(n)} \langle \chi_i | n_c | \chi_j\rangle \langle \chi_j | \psi\rangle |\chi_i\rangle = \sum_{ijc} q_{\mu,c}^{(n)} \delta_{ij} \delta_{jc} \psi_j |\chi_i\rangle = \sum_i q_{\mu,i}^{(n)} \psi_i |\chi_i\rangle. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Los casos del sHOM-DOCI (+) y el aHOM-DOCI (-) tienen ecuaciones (2.23) que también pueden expandirse como

$$\mathcal{H}_{ab11}^{(\pm)} q_{\mu,11}^{(\pm)} + \mathcal{H}_{ab12}^{(\pm)} q_{\mu,12}^{(\pm)} + \dots + \mathcal{H}_{abLL}^{(\pm)} q_{\mu,LL}^{(\pm)} = \omega_\mu^{(\pm)} \left( \mathcal{G}_{ab11}^{(\pm)} q_{\mu,11}^{(\pm)} + \mathcal{G}_{ab12}^{(\pm)} q_{\mu,12}^{(\pm)} + \dots + \mathcal{G}_{abLL}^{(\pm)} q_{\mu,LL}^{(\pm)} \right),$$

para cada  $(ab) \in \{(11), \dots, (LL)\}$ , tales que sus representaciones matriciales son

$$\begin{bmatrix} \mathcal{H}_{1111}^{(\pm)} & \mathcal{H}_{1112}^{(\pm)} & \dots & \mathcal{H}_{11LL}^{(\pm)} \\ \mathcal{H}_{1211}^{(\pm)} & \mathcal{H}_{1212}^{(\pm)} & \dots & \mathcal{H}_{12LL}^{(\pm)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{H}_{LL11}^{(\pm)} & \mathcal{H}_{LL12}^{(\pm)} & \dots & \mathcal{H}_{LLLL}^{(\pm)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{\mu,11}^{(\pm)} \\ q_{\mu,12}^{(\pm)} \\ \vdots \\ q_{\mu,LL}^{(\pm)} \end{bmatrix} = \omega_\mu^{(\pm)} \begin{bmatrix} \mathcal{G}_{1111}^{(\pm)} & \mathcal{G}_{1112}^{(\pm)} & \dots & \mathcal{G}_{11LL}^{(\pm)} \\ \mathcal{G}_{1211}^{(\pm)} & \mathcal{G}_{1212}^{(\pm)} & \dots & \mathcal{G}_{12LL}^{(\pm)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{G}_{LL11}^{(\pm)} & \mathcal{G}_{LL12}^{(\pm)} & \dots & \mathcal{G}_{LLLL}^{(\pm)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{\mu,11}^{(\pm)} \\ q_{\mu,12}^{(\pm)} \\ \vdots \\ q_{\mu,LL}^{(\pm)} \end{bmatrix}, \quad (3.4)$$

de modo que el problema tiene asociada una complejidad temporal máxima  $O(L^6)$ .

Si bien la dimensión del sHOM-DOCI y del aHOM-DOCI aparenta ser  $L^2$ , podemos explotar la simetría (+) y antisimetría (-) de los coeficientes  $q_{\mu,cd}^{(\pm)} = \pm q_{\mu,dc}^{(\pm)}$ , así como también de los funcionales  $[\mathcal{G}|\mathcal{H}]_{abcd}^{(\pm)} = \pm [\mathcal{G}|\mathcal{H}]_{bacd}^{(\pm)} = \pm [\mathcal{G}|\mathcal{H}]_{abdc}^{(\pm)} = [\mathcal{G}|\mathcal{H}]_{badc}^{(\pm)}$ . Para el caso del sHOM-DOCI, la consideración de simetría permite plantear un sistema reducido de  $L(L+1)/2$  ecuaciones cuyas soluciones sean

$$\omega_\mu^{(+)} : q_\mu^{(+)} = \begin{bmatrix} q_{\mu,11}^{(+)} \\ q_{\mu,12}^{(+)} \\ \vdots \\ q_{\mu,LL}^{(+)} \end{bmatrix} \longleftrightarrow \begin{bmatrix} q_{\mu,11}^{(+)} & q_{\mu,12}^{(+)} & \dots & q_{\mu,1L}^{(+)} \\ & q_{\mu,22}^{(+)} & \dots & q_{\mu,2L}^{(+)} \\ & & \ddots & \vdots \\ & & & q_{\mu,LL}^{(+)} \end{bmatrix}; \quad (3.5)$$

mientras que, para el caso del aHOM-DOCI, la consideración de antisimetría permite

plantear un sistema reducido de  $L(L-1)/2$  de ecuaciones con soluciones

$$\omega_{\mu}^{(-)} : q_{\mu}^{(-)} = \begin{bmatrix} q_{\mu,12}^{(-)} \\ q_{\mu,13}^{(-)} \\ \vdots \\ q_{\mu,(L-1)L}^{(-)} \end{bmatrix} \longleftrightarrow \begin{bmatrix} 0 & q_{\mu,12}^{(-)} & \cdots & q_{\mu,1L}^{(-)} \\ & 0 & \cdots & q_{\mu,2L}^{(-)} \\ & & \ddots & \vdots \\ & & & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.6)$$

En ambos casos, la determinación de los coeficientes  $q_{\mu,cd}^{(\pm)}$  permite reconstruir los operadores  $\hat{Q}_{\mu}^{(\pm)}$  de excitación y sus correspondientes estados excitados

$$|\mu^{(\pm)}\rangle = \hat{Q}_{\mu}^{(\pm)} |\psi\rangle = \sum_{cd} q_{\mu,cd}^{(\pm)} (b_c^{\dagger} b_d \pm b_d^{\dagger} b_c) |\psi\rangle,$$

tal que, en la base  $\{|\chi_i\rangle\}$  de estados de  $N$ -HCB, se pueden representar como

$$\begin{aligned} |\mu^{(\pm)}\rangle &= \sum_i \langle \chi_i | \mu^{(\pm)} \rangle |\chi_i\rangle = \sum_i \langle \chi_i | \hat{Q}_{\mu}^{(\pm)} |\psi\rangle |\chi_i\rangle = \sum_{ij} \langle \chi_i | \hat{Q}_{\mu}^{(\pm)} |\chi_j\rangle \langle \chi_j | \psi \rangle |\chi_i\rangle \\ &= \sum_{ijcd} q_{\mu,cd}^{(\pm)} \left( \langle \chi_i | b_c^{\dagger} b_d |\chi_j\rangle \pm \langle \chi_i | b_d^{\dagger} b_c |\chi_j\rangle \right) \psi_j |\chi_i\rangle \\ &= \sum_{ijcd} q_{\mu,cd}^{(\pm)} \left( {}^{(ij)}\Pi_{cd} \pm {}^{(ij)}\Pi_{dc} \right) \psi_j |\chi_i\rangle, \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde  ${}^{(ij)}\Pi_{cd} = \langle \chi_i | b_c^{\dagger} b_d |\chi_j\rangle$  son componentes de 2-RDM de transición. Un aspecto importante del sHOM-DOCI y aHOM-DOCI es que, en cada caso por separado, los estados surgen ortogonales bajo condiciones de no degeneración [59]. Luego, simplemente normalizando  $|\mu\rangle \rightarrow \langle \mu | \mu \rangle^{-1} |\mu\rangle$ , los estados resultan ortonormales.

Por último, en forma análoga a los procedimientos anteriores, la representación matricial de la RPA-DOCI asociada a la ecuación (2.36) resulta en un conjunto de soluciones

$$\omega_{\mu}^{(r)} : \begin{bmatrix} X_{\mu} \\ Y_{\mu} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{\mu,21} \\ \vdots \\ X_{\mu,L(L-1)} \\ Y_{\mu,21} \\ \vdots \\ Y_{\mu,L(L-1)} \end{bmatrix} \longleftrightarrow |\mu^{(r)}\rangle = \hat{Q}_{\mu}^{(r)\dagger} |\psi\rangle = \sum_{c>d} \left( X_{\mu,cd} b_c^{\dagger} b_d - Y_{\mu,cd} b_d^{\dagger} b_c \right) |\psi\rangle, \quad (3.8)$$

de dimensión  $L(L-1)$ , tales que los estados excitados correspondientes son

$$|\mu^{(r)}\rangle = \sum_{\substack{c>d \\ ij}} \left( X_{\mu,cd} {}^{(ij)}\Pi_{cd} - Y_{\mu,cd} {}^{(ij)}\Pi_{dc} \right) \psi_j |\chi_i\rangle. \quad (3.9)$$



El solapamiento entre el estado de referencia  $|\psi\rangle$  y cada estado excitado  $|\mu\rangle$ , debidamente normalizado, puede calcularse en términos de las componentes  $\Pi_{ij}$  de la 2-RDM. De este modo, los solapamientos para cada caso del HOM-DOCI y la RPA-DOCI son

$$\langle\psi|\mu^{(n)}\rangle = \sum_c q_{\mu,c}^{(n)} \Pi_{cc}, \quad (3.10a)$$

$$\langle\psi|\mu^{(\pm)}\rangle = \sum_{cd} q_{\mu,cd}^{(\pm)} (\Pi_{cd} \pm \Pi_{dc}), \quad (3.10b)$$

$$\langle\psi|\mu^{(r)}\rangle = \sum_{c>d} (X_{\mu,cd} \Pi_{cd} - Y_{\mu,cd} \Pi_{dc}). \quad (3.10c)$$

La implementación del HOM-DOCI requiere, adicionalmente, verificar que el funcional  $\mathcal{G}$  sea hermítico y definido positivo, lo que garantiza que  $\mathcal{H}$  también sea hermítico y definido positivo, de modo que la resolución numérica del problema de autovalores sea estable [59]. En caso contrario, podría existir un subespacio singular asociado a  $\mathcal{G}$  y autovalores negativos de  $\mathcal{H}$ . Por este motivo, como parte de la implementación, primero se determina el subespacio nulo asociado a  $\mathcal{G}$  y luego se proyecta  $\mathcal{G}$  y  $\mathcal{H}$  en el subespacio complementario (no nulo), lo que asegura la remoción de soluciones redundantes y espurias. La implementación computacional exige, además de lo anterior, imponer un umbral de tolerancia  $\tau > 0$ , tal que los autovalores  $\omega_{\mathcal{G}}$  de  $\mathcal{G}$  verifiquen  $\omega_{\mathcal{G}} > \tau$ , asegurando así que no se incluya el subespacio nulo debido a errores de punto flotante. Considerando esta precaución, una correcta elección de  $\tau > 0$  permite evitar la producción de soluciones espurias (por defecto) o eliminación de soluciones válidas (por exceso).

En el caso de la implementación de la RPA-DOCI, la determinación y exclusión del subespacio nulo de  $\mathcal{F}$ , por sí sola, no garantiza la estabilidad del problema [59]. Asimismo, la implementación de la RPA-DOCI requiere verificar la condición de aniquilación (2.30) o, como mínimo, descartar aquellas soluciones espurias que tengan energías negativas de excitación ( $\omega_{\mu} < 0$ ).

En línea con lo discutido, implementamos computacionalmente el HOM-DOCI y la RPA-DOCI en `Python`. Utilizamos las bibliotecas `NumPy`, `Numba`, `SciPy` y `pyExact`. En particular, la biblioteca `pyExact` [70] permite el cómputo exacto de RDM y Hamiltonianos en sistemas de fermiones de espín 1/2 y bosones impenetrables. En la figura 3.1 presentamos el diagrama de flujo de la implementación computacional de los métodos. En el apéndice A.3 pueden hallarse las partes fundamentales del código fuente correspondiente al programa que elaboramos.

El programa requiere cierta información acerca del método, modelo y RDM del estado de referencia por parte del usuario. En cuanto al método, se debe seleccionar entre el nHOM-, sHOM-, aHOM- y RPA-DOCI, así como elegir un umbral de tolerancia  $\tau$ . En

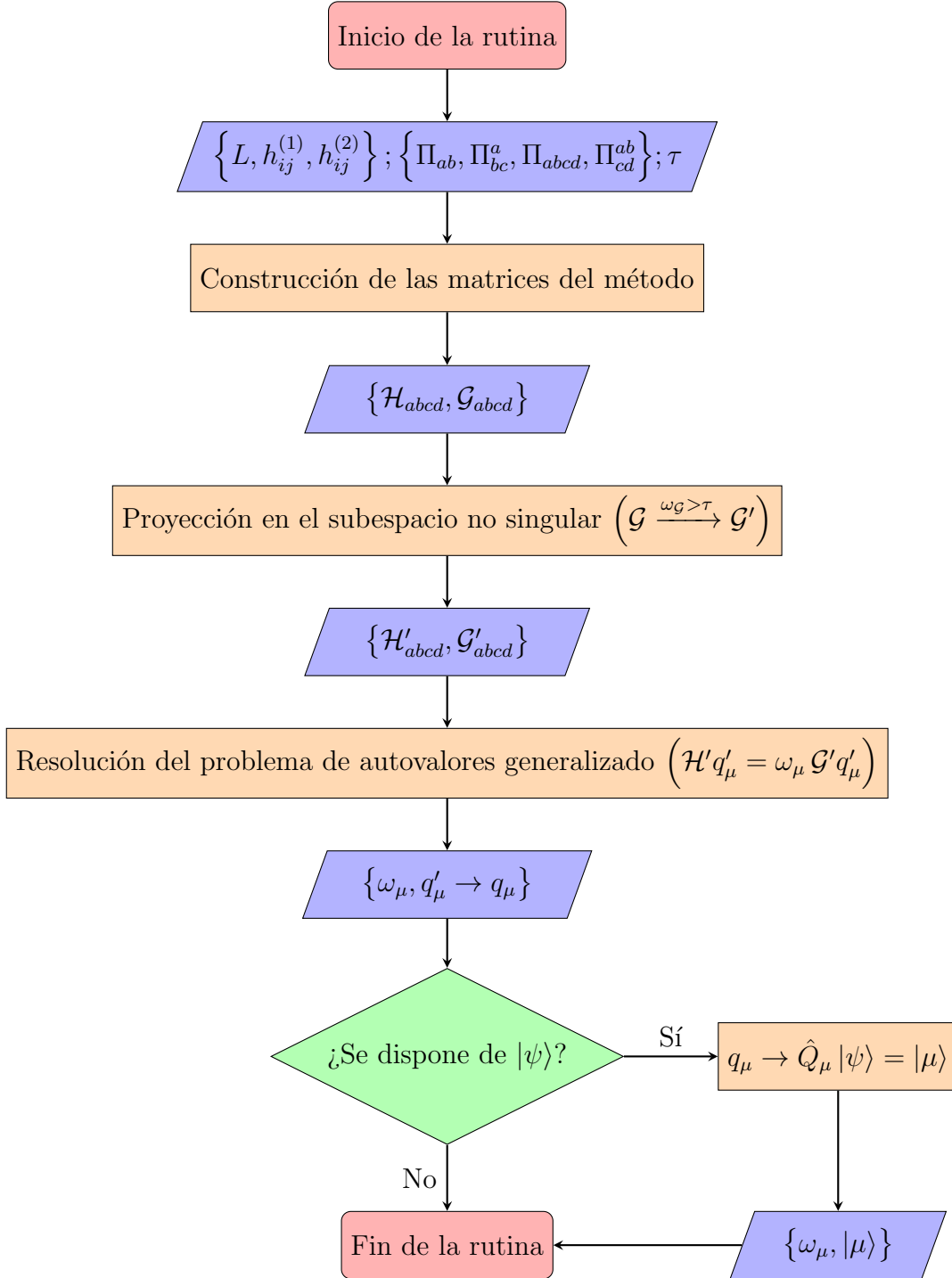


Figura 3.1: Diagrama de flujo de la implementación computacional de los métodos. En los casos del HOM-DOCI, se requiere el ingreso de la dimensión  $L$  de la base de 1-HCB, los coeficientes  $h_{ij}^{(1,2)}$  del Hamiltoniano, las RDM de algún estado de referencia  $|\psi\rangle$  y un umbral de tolerancia  $\tau$ . A partir de lo anterior, se construyen las matrices  $\mathcal{H}$  y  $\mathcal{G}$  que son proyectadas en el subespacio de  $\mathcal{G}$  asociado a los autovalores  $\omega_{\mathcal{G}} > \tau$ . La resolución del problema de autovalores generalizado permite obtener las energías  $\omega_{\mu}$  de excitación y coeficientes  $q_{\mu}$  del operador  $\hat{Q}_{\mu}$ . Además, en caso de disponer de  $|\psi\rangle$ , se determinan los estados excitados  $|\mu\rangle$  asociados a  $\omega_{\mu}$ . En el caso del RPA-DOCI, el procedimiento es idéntico, a salvedad de que  $\mathcal{G} \rightarrow \mathcal{F}$  y que  $q_{\mu} \rightarrow [X_{\mu}, Y_{\mu}]$ , junto al requerimiento de la condición de aniquilación (o bien la eliminación de energías negativas de excitación).

cuanto al modelo, además de la dimensión  $L$  de la base de 1-HCB, se deben proporcionar los coeficientes  $h_{ij}^{(1)}$  de 1-HCB y  $h_{ij}^{(2)}$  de 2-HCB del Hamiltoniano (2.11). Finalmente, se deben proveer las 2-, 3- y 4-RDM (exactas o aproximadas) del estado de referencia  $|\psi\rangle$  elegido (fundamental o excitado), de acuerdo a las definiciones (2.12).

En los casos del HOM-DOCI, el programa construye las matrices  $\mathcal{H}$  y  $\mathcal{G}$  a partir de la información proporcionada. Luego, determina el subespacio no nulo de  $\mathcal{G}$ , asociado a sus autovalores  $\omega_g > \tau$ . Las matrices  $\mathcal{H}$  y  $\mathcal{G}$  son proyectadas en dicho subespacio y se conforma el problema de autovalores generalizado. La resolución numérica de este problema se realiza mediante la rutina `eig` del paquete `linalg` de `SciPy`, la cual se basa en `LAPACK`. Esta resolución provee el conjunto de energías de excitación  $\omega_\mu$  y coeficientes  $q_\mu$  que, a su vez, son proyectados en el espacio original, lo que permite determinar los operadores de excitación  $\hat{Q}_\mu$ . La reconstrucción explícita de los estados excitados  $|\mu\rangle$  sólo es posible si se dispone explícitamente del estado de referencia  $|\psi\rangle$ , según las ecuaciones (3.3) y (3.7). En general, sólo se dispone de ciertas RDM del estado de referencia que posibilitan, habiendo determinado  $\hat{Q}_\mu$ , el cálculo de valores esperados. La implementación computacional de la RPA-DOCI es análoga, salvando las diferencias puntuales ya discutidas.

Nuestra implementación también consideró la resolución numérica del Hamiltoniano en forma exacta, siempre que ésta fuera computacionalmente factible. Esta resolución provee el conjunto de energías y estados exactos del Hamiltoniano, lo que posibilita contrastar la exactitud de nuestros métodos. A su vez, los distintos estados exactos permiten establecer en forma exacta las RDM de referencia para su uso en los métodos. La metodología usual de resolución exacta de un Hamiltoniano  $\hat{H}$  parte del planteo de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H} |\psi\rangle = E_\psi |\psi\rangle \iff \sum_l H_{kl} \psi_l = E_\psi \psi_k \iff \begin{bmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1K} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{K1} & \cdots & H_{KK} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_K \end{bmatrix} = E_\psi \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_K \end{bmatrix}$$

representada en una base finita  $\{|\chi_k\rangle\}$  de estados de  $N$ -HCB de dimensión  $K$ , tal que

$$H_{kl} = \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_l \rangle = \sum_{ij} h_{ij}^{(1)} \langle \chi_k | b_i^\dagger b_j | \chi_l \rangle + \sum_{ij} h_{ij}^{(2)} \langle \chi_k | n_i n_j | \chi_l \rangle, \quad \psi_k = \langle \chi_k | \psi \rangle,$$

donde se consideró la forma general del Hamiltoniano (2.11). De este modo, se obtiene en forma directa y exacta el conjunto completo de energías y estados

$$E_\psi : |\psi\rangle = \sum_i \psi_i |\chi_i\rangle = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_K \end{bmatrix}.$$

Una caracterización general de nuestra implementación del HOM-DOCI y la RPA-DOCI permite establecer su rendimiento, resultados típicos y metodologías de análisis. Para ello, procuramos un sistema característico con dimensión  $L = 6$  de estados de 1-HCB y número  $N = 3$  de HCB, asociado a  $K = 20$  estados, cuyo Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i n_i - g \sum_{ij} b_i^\dagger b_j \quad (3.11)$$

es un caso particular del Hamiltoniano general (2.11), en el que se fijan los parámetros

$$h_{ij}^{(1)} = \varepsilon_i \delta_{ij} - g, \quad h_{ij}^{(2)} = 0,$$

donde  $\varepsilon_k = k/L$  son energías de niveles de 1-HCB y  $g$  es una intensidad de apareamiento. Salvo especificación contraria, utilizamos como referencia las RDM del estado fundamental calculadas en forma exacta y un umbral de tolerancia  $\tau = 10^{-13}$ .

En la figura 3.2 presentamos las energías de excitación ( $\omega_\mu$ ) del modelo característico (3.11). Presentamos la totalidad del espectro exacto de excitaciones, el cual exhibe niveles con múltiple degeneración, junto a las energías de excitación determinadas con el nHOM-, sHOM- y aHOM-DOCI. La energía de excitación de la referencia utilizada, correspondiente al estado fundamental, se fijó en cero. El nHOM-DOCI no genera resultados exactos,

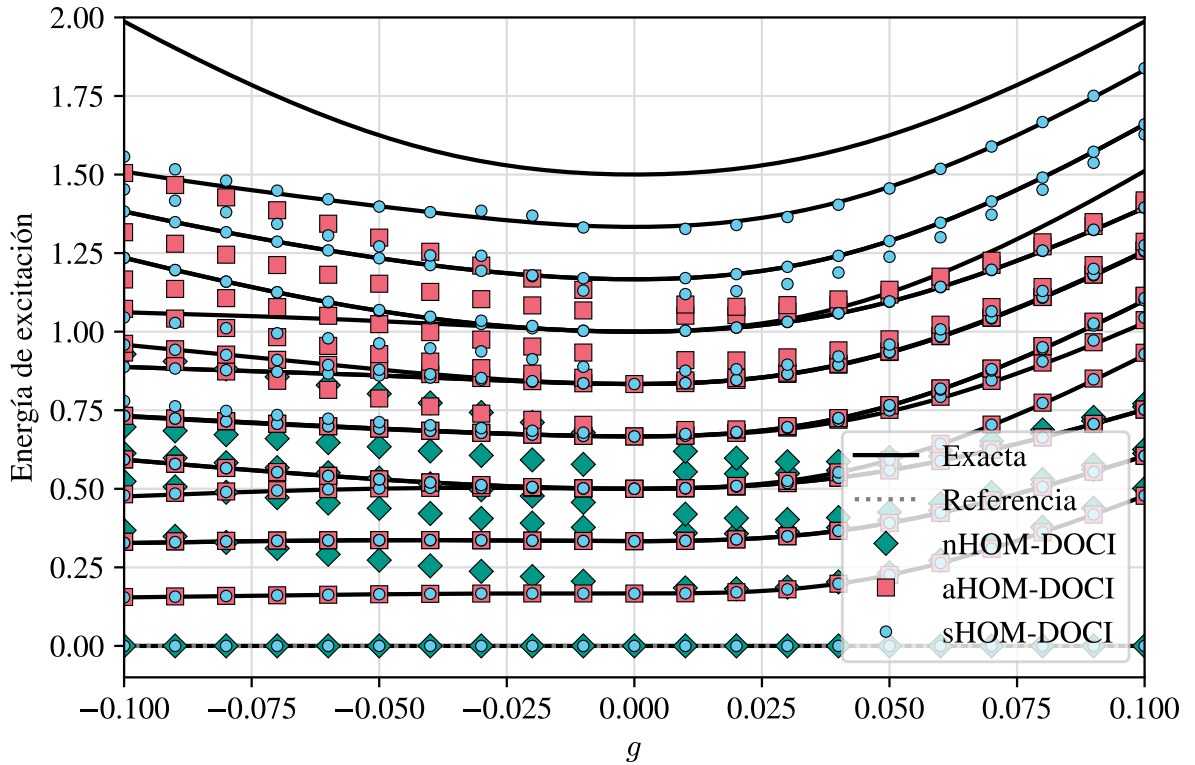


Figura 3.2: Energías de excitación del Hamiltoniano característico (3.11).

más allá de la propia referencia, debido a la baja complejidad del operador de excitación propuesto para ese caso. En cambio, el sHOM-DOCI y aHOM-DOCI anticipan excelentes resultados en la parte baja del espectro de excitaciones.

Un aspecto muy significativo de estos métodos radica en la posibilidad de elección de cualquier estado como referencia [62]. En las figuras 3.3 y 3.4 presentamos los espectros de energía ( $E_\mu = E_\psi + \omega_\mu$ ) obtenidos al utilizar como referencia el estado fundamental y el segundo estado excitado, respectivamente. En el primer caso, la elección del estado fundamental como referencia limita la reproducción de la parte más alta del espectro, lo cual sólo hubiera sido posible con operadores de excitación de mayor orden. En cambio, en el segundo caso, la elección del segundo estado excitado como referencia permite reproducir con mayor fidelidad la parte alta del espectro. El argumento recíproco es también válido, en tanto la elección de un estado muy excitado como referencia podría impedir la de-excitación necesaria para construir la parte más baja del espectro.

Tal como se discutió, los métodos y su implementación requieren la elección de un umbral de tolerancia óptimo. Principalmente, es suficiente que esta elección satisfaga los requerimientos del método dentro de una precisión de punto flotante. Por ejemplo, en la figura 3.5 se utilizó un umbral  $\tau = 10^{-18}$  que, al ser tan bajo, reproduce energías espurias y distorsiona parte del espectro, debido a que se trabaja por debajo de la precisión del punto flotante. En contrapartida, un umbral muy elevado  $\tau = 0.1$ , como se muestra en la figura 3.6, limita severamente el espacio de exploración asociado a la matriz  $\mathcal{G}$ , dado que la proyección resultante elimina una porción importante del subespacio de interés.

En el caso de la RPA-DOCI, las limitaciones técnicas del método son bastante severas debido a que, estrictamente, debe verificarse la condición de aniquilación (2.30) o, como mínimo, asumir que se satisface y descartar las energías negativas de excitación [59]. En la figura 3.7 presentamos las energías de excitación de la RPA-DOCI, junto al valor de aniquilación  $\langle \psi | Q_\mu^\dagger Q_\mu | \psi \rangle$ , asociado a cada excitación  $|\mu\rangle$ , contrastado dentro de un rango  $0 \leq \langle \psi | Q_\mu^\dagger Q_\mu | \psi \rangle \leq 0.1$ . Desde el aspecto formal y técnico, la aparición de energías negativas de excitación no es satisfactoria. Aun si la decisión práctica fuera directamente remover el espectro espurio, puede notarse que la condición de aniquilación no resulta cualitativamente vinculante con la exactitud del espectro generado. Fuera de este aspecto, la RPA-DOCI proporciona buenos resultados en la parte esperada del espectro.

La caracterización realizada permitió estudiar cualitativamente el comportamiento y rendimiento de los métodos. Ahora bien, corresponde establecer una metodología de análisis que permita cuantificar la exactitud de los métodos. Con este objetivo, establecimos un error relativo mínimo  $\Delta\omega_\mu$  asociado a cada energía de excitación aproximada  $\omega_\mu$ , calculado a partir de encontrar la energía de excitación exacta  $\omega_k$  más cercana a cada  $\omega_\mu$  y

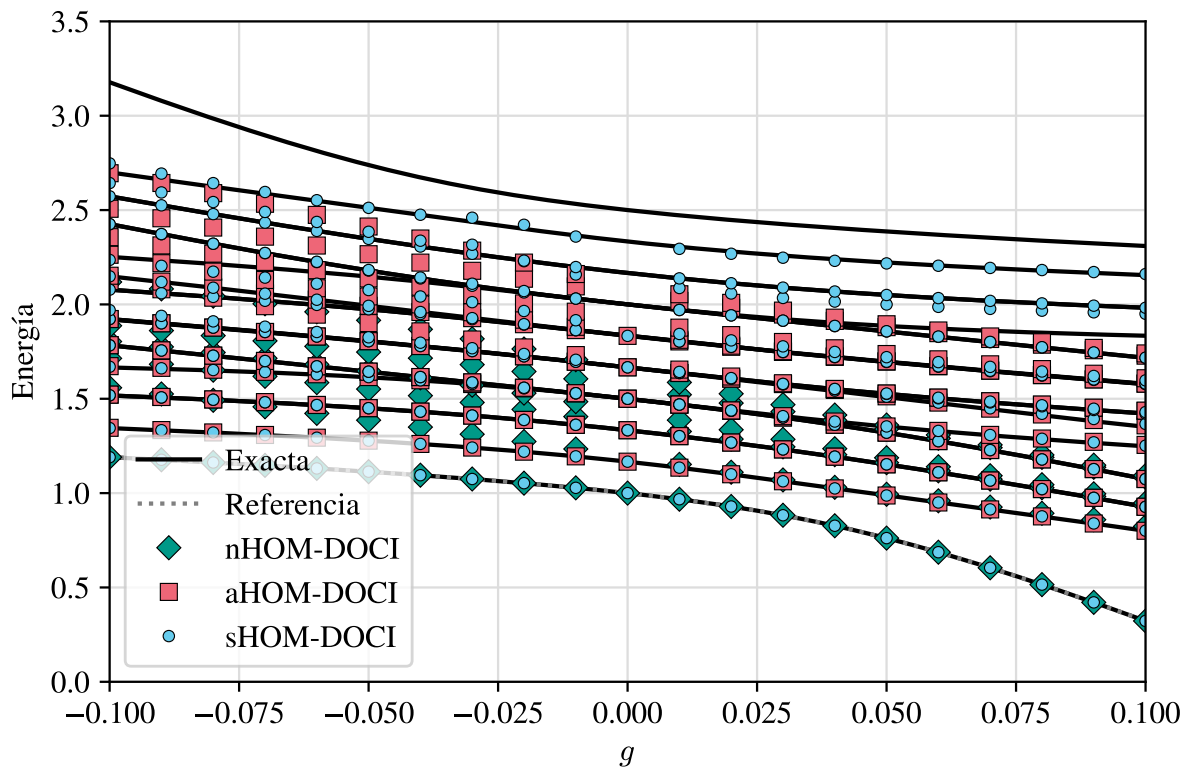


Figura 3.3: Energías obtenidas al elegir el estado fundamental como referencia.

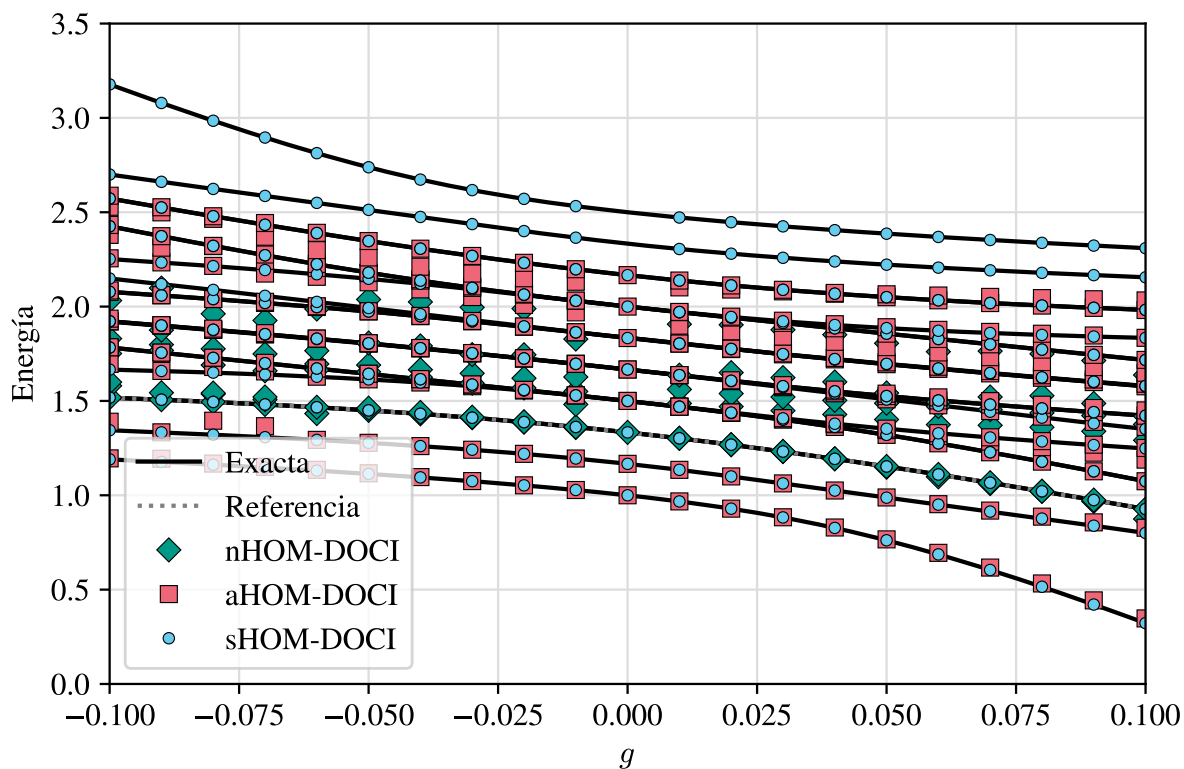


Figura 3.4: Energías obtenidas al elegir el segundo estado excitado como referencia.

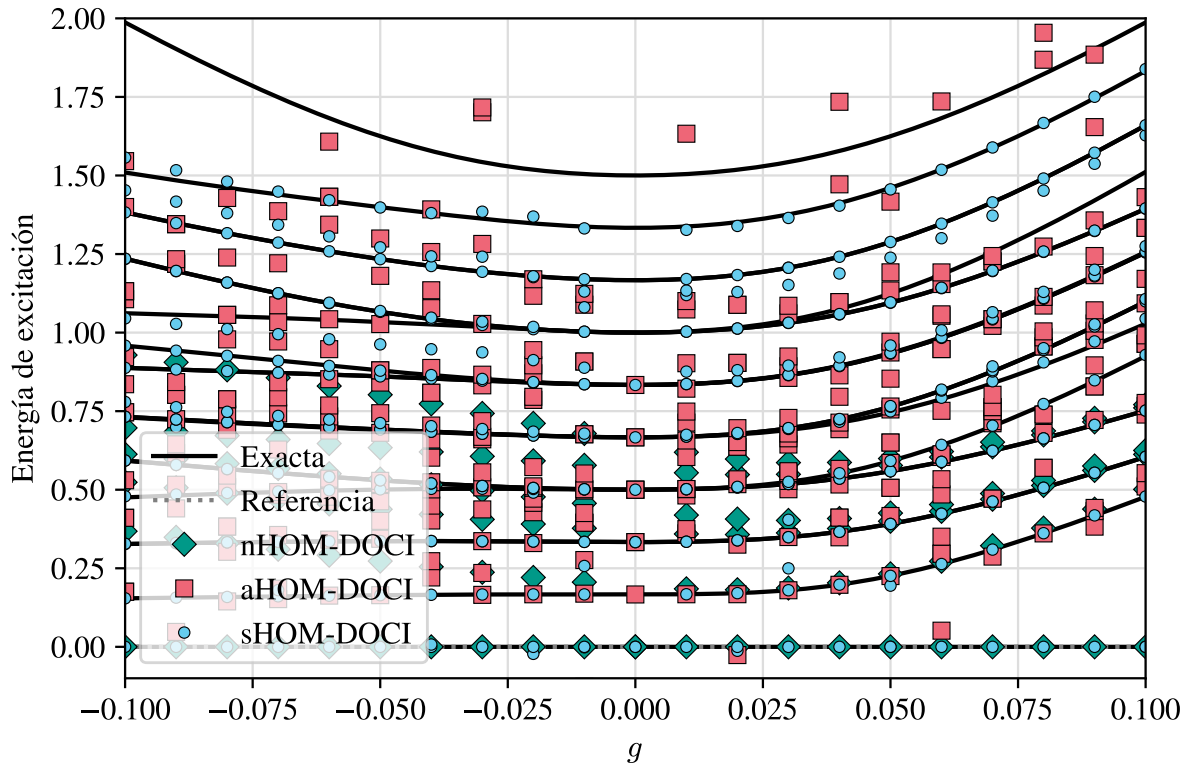


Figura 3.5: Energías de excitación obtenidas con un umbral de tolerancia bajo ( $\tau = 10^{-18}$ ).

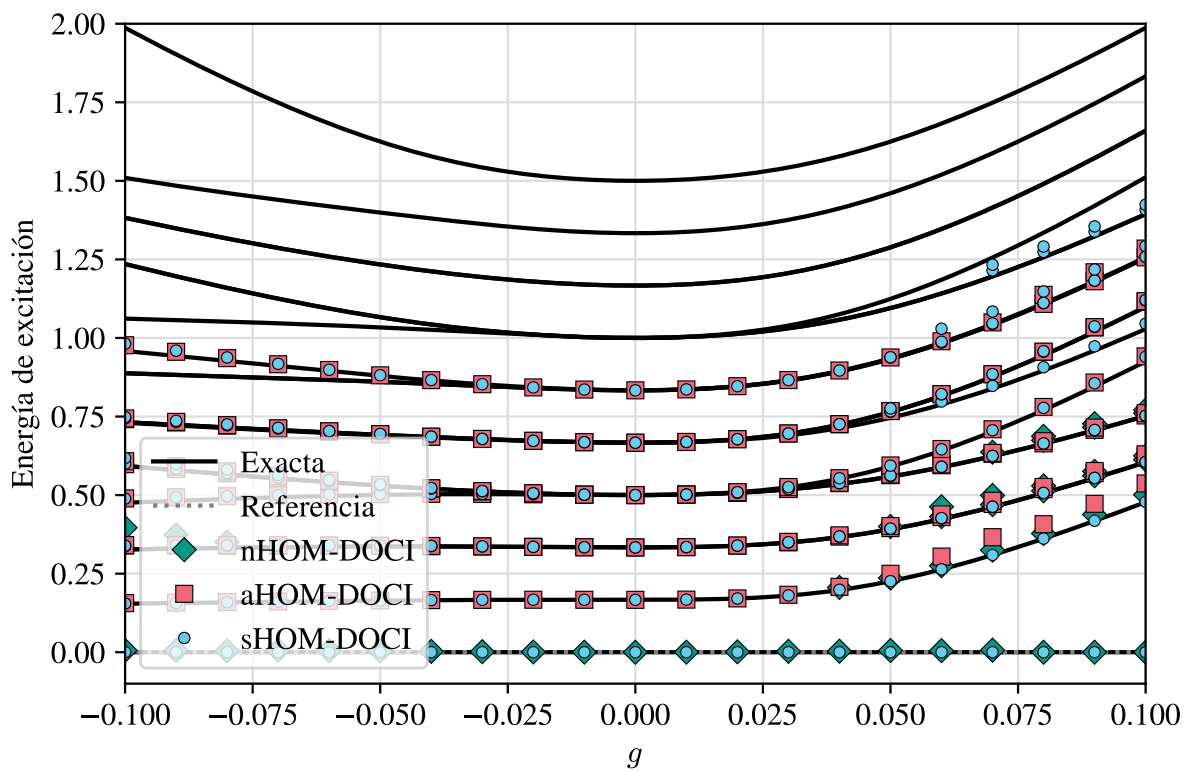


Figura 3.6: Energías de excitación obtenidas con un umbral de tolerancia alto ( $\tau = 0.1$ ).

computar el error relativo de ambas. Matemáticamente, esto se traduce como

$$\Delta\omega_\mu = \min_{k \in K} \left| 1 - \frac{\omega_\mu}{\omega_k} \right|. \quad (3.12)$$

A su vez, esta determinación también permite encontrar la mejor correspondencia en índices entre cada estado aproximado ( $\mu$ ) y exacto ( $k$ ).

Siguiendo la metodología de análisis propuesta, se estableció la determinación de la mediana  $\widetilde{\Delta\omega}$  del conjunto  $\{\Delta\omega_\mu\}$  de errores relativos, a fines de reportar un único estadístico que permita explicar globalmente el rendimiento de cada método en términos de la exactitud de sus energías. Cabe resaltar que, a diferencia de la media, la mediana en este tipo de análisis es más robusta ya que no está sesgada por la aparición de atípicos y, por lo tanto, proporciona una mejor representación de un valor típico del error relativo. Bajo esta consideración, el estadístico que reportamos debe interpretarse como: “*dado el conjunto  $\{\omega_\mu\}$  de energías aproximadas, la mitad de éstas tiene un error relativo menor a  $\widetilde{\Delta\omega}$  respecto al valor exacto más cercano*”. Siguiendo las mismas consideraciones, también se determinó un cuantil inferior (0.1) y un cuantil superior (0.9) asociado al conjunto  $\{\Delta\omega_\mu\}$ , lo que facilita inferir la distribución subyacente de errores relativos mínimos.

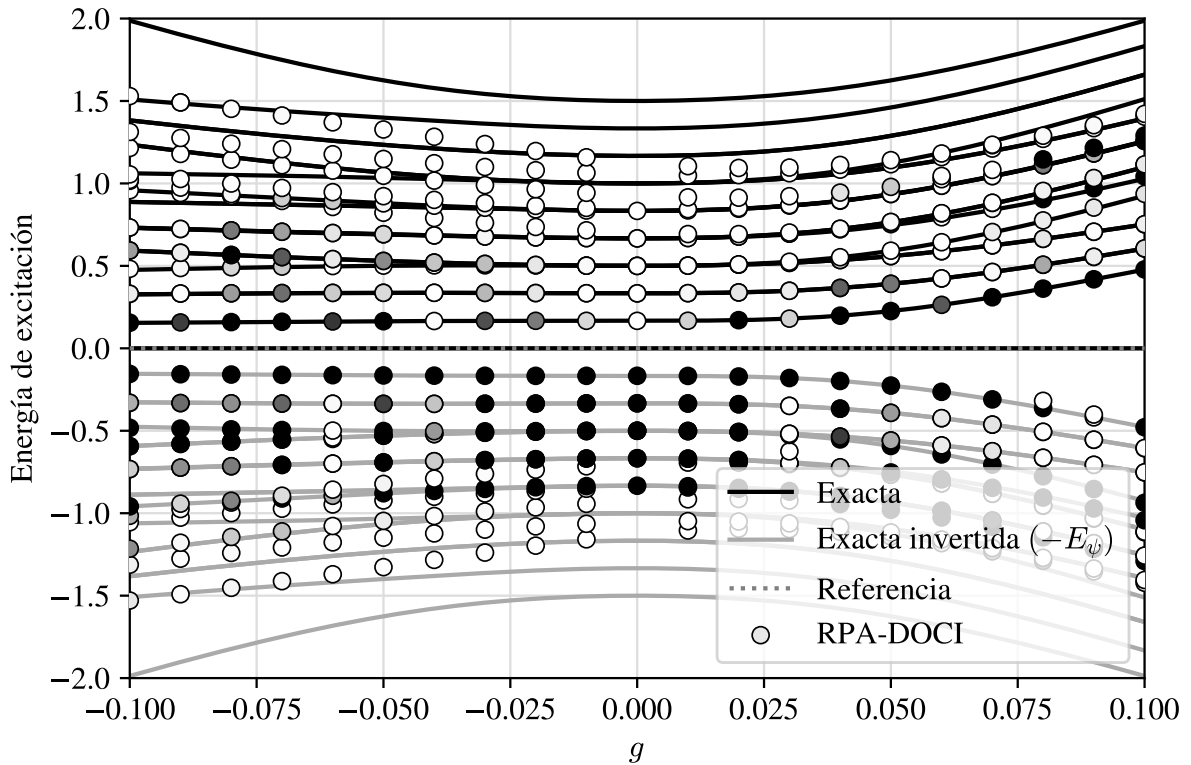


Figura 3.7: Energías de excitación típicamente obtenidas por la RPA-DOCI. El contraste indica una condición de aniquilación en  $0 \leq \langle \psi | Q_\mu^\dagger Q_\mu | \psi \rangle \leq 0.1$ : una condición de aniquilación mayor a 0.1 se muestra saturada en negro.



En la figura 3.8 presentamos la determinación de la exactitud en base al conjunto de errores relativos  $\{\Delta\omega_\mu\}$  de cada método, según la metodología de análisis propuesta. La exactitud del nHOM-DOCI no resulta satisfactoria, ya que el 80 % de la distribución central contiene errores relativos del orden de 0.1. La mediana de errores relativos del sHOM-DOCI y aHOM-DOCI fue menor a  $10^{-3}$  y  $10^{-2}$ , respectivamente, lo cual es ampliamente satisfactorio. En cuanto a la RPA-DOCI, el análisis fue realizado tras eliminar las energías espurias ( $\omega_\mu < 0$ ) y se obtuvieron resultados similares al aHOM-DOCI.

Los resultados de la figura 3.8 permiten resaltar tres características propias de los métodos. En primer lugar, los métodos producen un subconjunto de soluciones numéricamente exactas si el modelo se reduce a uno de partícula independiente, es decir, si  $\hat{H}(g=0) = \sum_i \varepsilon_i n_i$ . Esto se debe a que los operadores de excitación son suficientes para describir en forma exacta el subespacio asociado a cada método. En segundo lugar, pueden observarse ciertas desviaciones pronunciadas en los errores determinados, por ejemplo en el rango cercano a  $g = -0.075$ . Estas desviaciones se deben a que, en esos pequeños rangos, un conjunto relevante de energías aproximadas cruzan energías exactas. En tercer lugar, y en relación con lo anterior, también es razonable que el subespacio asociado a los métodos varíe según  $g$ , pudiéndose obtener más soluciones en cierto rango que en otro.

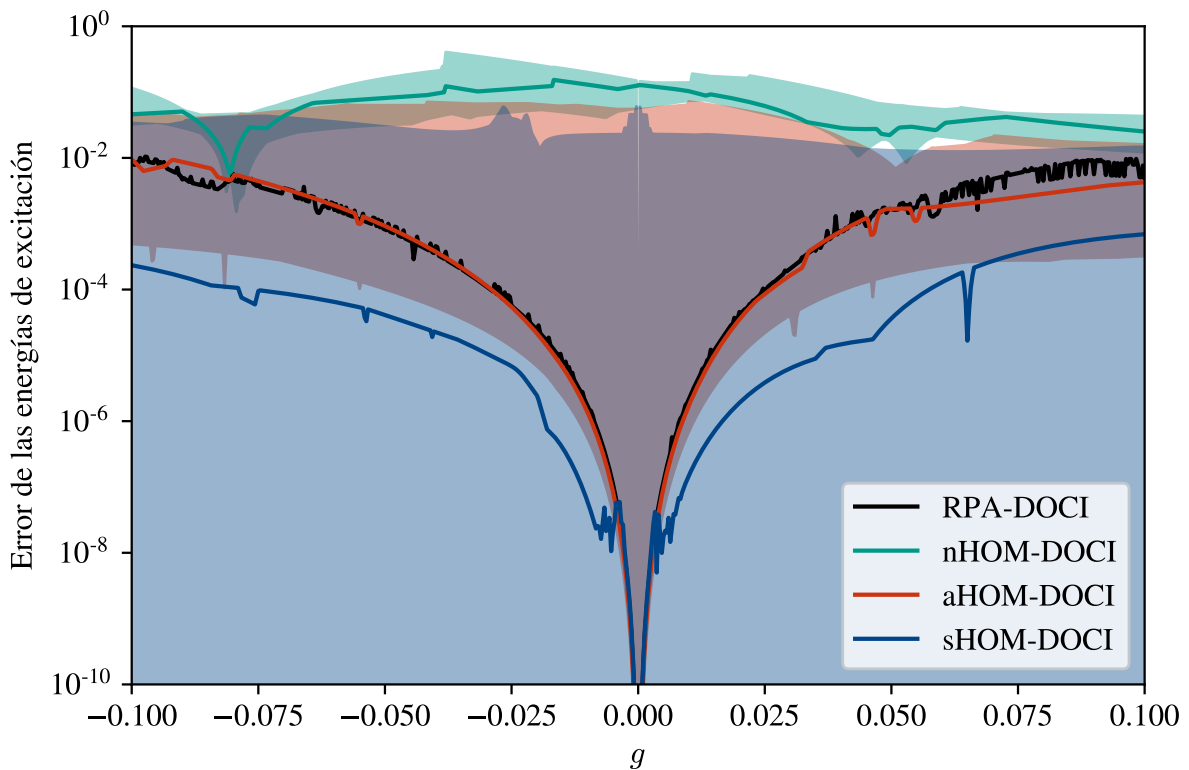


Figura 3.8: Errores relativos de las energías de excitación respecto de sus valores exactos esperados. En todos los métodos se indica la mediana de los errores relativos y, para los casos del HOM-DOCI, la distribución entre un cuantil inferior (0.1) y uno superior (0.9).

Por otra parte, también se establecieron metodologías de análisis que permitan estudiar la exactitud de los estados aproximados  $|\mu\rangle$  del HOM-DOCI, construidos a partir de las ecuaciones (3.3) y (3.7). Un posible análisis surge al determinar el solapamiento absoluto

$$|S_{\mu\tilde{\rho}}| = |\langle\mu|\tilde{\rho}\rangle|, \quad (3.13)$$

entre los estados aproximados  $|\mu\rangle$  y los estados exactos  $|\tilde{\rho}\rangle$ . En las figuras 3.9, 3.10 y 3.11 se ejemplifica este procedimiento para un valor específico de  $g = -0.05$ . En términos generales, puede establecerse que un estado exacto  $|\tilde{\rho}\rangle$  está correctamente explicado por los estados aproximados  $|\mu\rangle$  si  $\sum_{\mu} S_{\mu\tilde{\rho}}^2 = 1$ .

La aparición de elementos nulos o distintos de 1 en las matrices de solapamiento absoluto se atribuyen a tres factores. El primer factor se debe a la dimensión propia del subespacio de cada método, lo cual es evidente a partir de notar que el sHOM-DOCI y el aHOM-DOCI reproducen una mayor cantidad de estados que nHOM-DOCI. El segundo factor se debe a los errores propios en la determinación de autoestados, tal como se evidencia en los estados más excitados. El tercer factor se debe a la existencia de subespacios degenerados que admiten combinaciones lineales (arbitrarias) de estados degenerados, como se infiere de las columnas 6 y 7 (autoestados exactos) del sHOM-DOCI (figura 3.10) y del aHOM-DOCI (figura 3.11).

La metodología de análisis del solapamiento absoluto tiene, como limitación, el requerimiento de estudiar la matriz asociada en su conjunto para cada valor posible del parámetro  $g$  explorado. A fines de liberar tal restricción, proponemos un análisis extendido que establezca qué porción del espacio exacto (estados exactos) está contenida en el subespacio de los métodos (estados aproximados). Para ello, construimos un solapamiento proyectado, definido como el solapamiento entre los propios autoestados exactos  $|\tilde{\rho}\rangle$

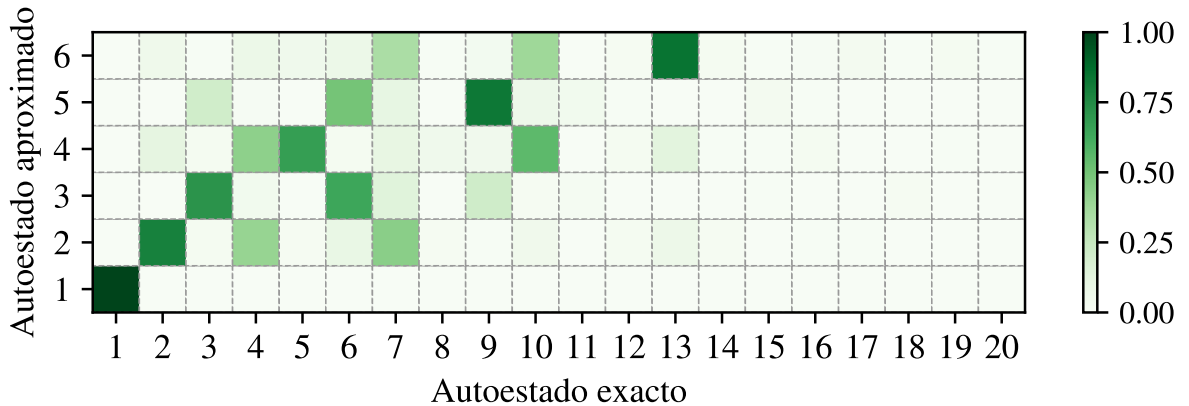


Figura 3.9: Solapamiento absoluto entre los autoestados del nHOM-DOCI y los autoestados exactos del modelo de caracterización para  $g = -0.05$ .

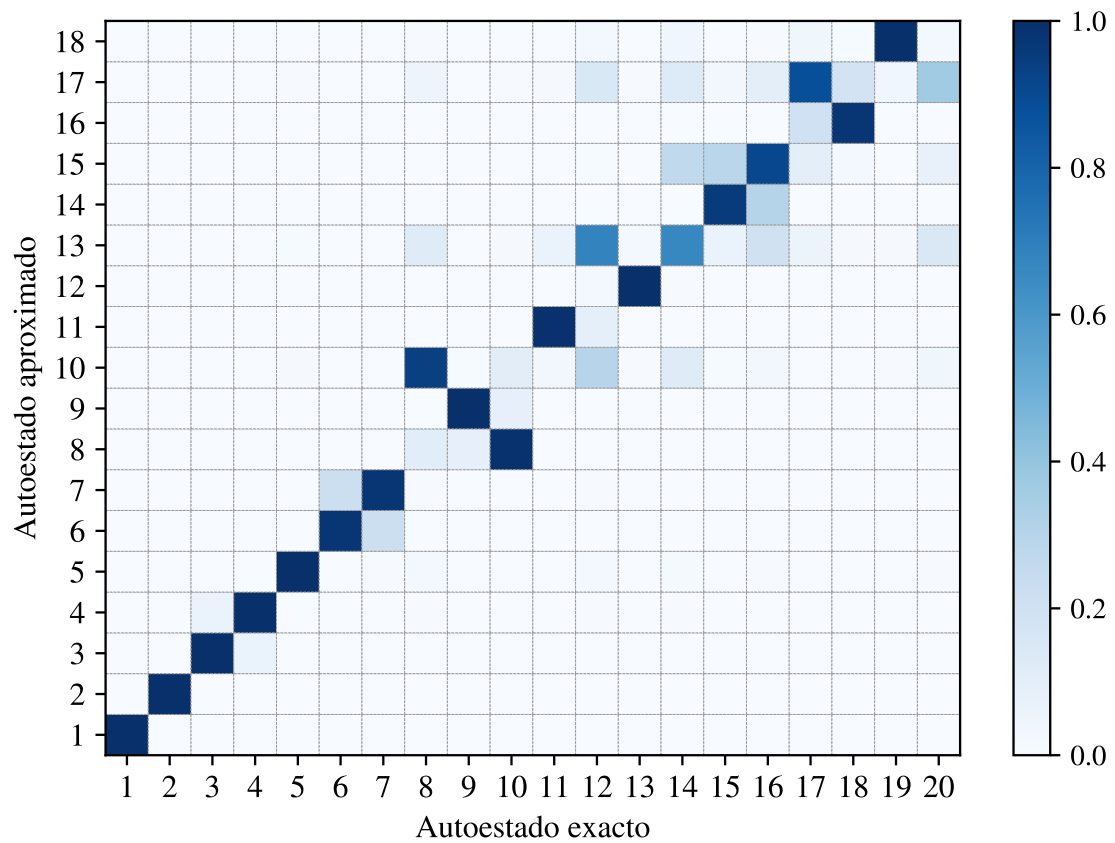


Figura 3.10: Solapamiento absoluto entre los autoestados del sHOM-DOCI y los autoestados exactos del modelo de caracterización para  $g = -0.05$ .

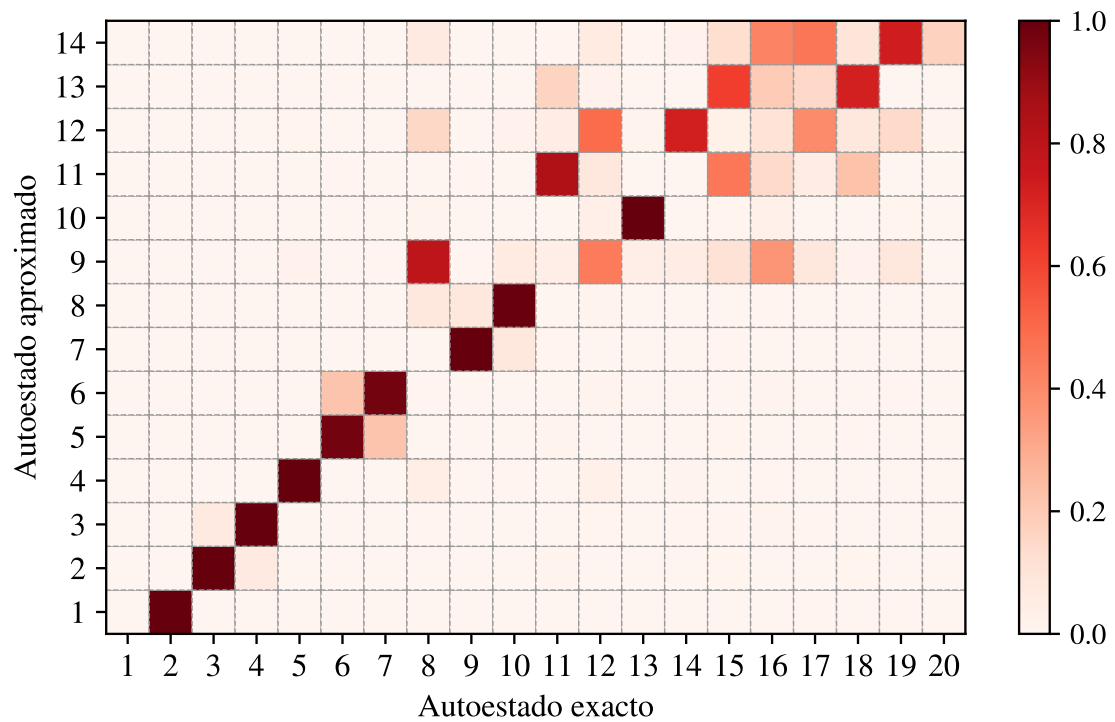


Figura 3.11: Solapamiento absoluto entre los autoestados del aHOM-DOCI y los autoestados exactos del modelo de caracterización para  $g = -0.05$ .

proyectados en el subespacio de los métodos, expresado como

$$\mathcal{S}_{\tilde{\rho}\tilde{\rho}} = \sum_{\mu\nu} \langle \tilde{\rho} | \mu \rangle S_{\mu\nu}^{-1} \langle \nu | \tilde{\rho} \rangle . \quad (3.14)$$

donde  $S^{-1}$  es la inversa de la matriz de solapamiento de elementos  $S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle$ . La inclusión de  $S^{-1}$  asegura que la proyección general  $\hat{\mathcal{P}} = \sum_{\mu\nu} |\mu\rangle S_{\mu\nu}^{-1} \langle \nu|$  sea estable, aun en el caso en que el conjunto  $\{|\mu\rangle\}$  no resulte ortogonal. Idealmente,  $|\tilde{\rho}\rangle$  está perfectamente explicado si  $\mathcal{S}_{\tilde{\rho}\tilde{\rho}} = 1$ , bajo condiciones no degeneradas. Ahora bien, dado que el subespacio es aproximado y acotado, sólo ciertos estados exactos  $|\tilde{\rho}\rangle$  son debidamente representados.

En la figura 3.12 caracterizamos el error del solapamiento proyectado del HOM-DOCI para el conjunto de los primeros 7 estados excitados. La elección de este subconjunto particular, dentro del espacio exacto de dimensión  $O(2^L)$ , surge de considerar que los estados excitados más próximos al estado de referencia suelen ser más representativos. En cada caso, se determinó la mediana y la distribución entre un cuantil inferior (0.2) y uno superior (0.8). Puede observarse que el conjunto de los primeros 7 estados excitados se encuentra mejor explicado por el sHOM-DOCI, seguido por el aHOM-DOCI y, a su vez, por el nHOM-DOCI. El error máximo del nHOM-DOCI en  $g = 0$  (modelo sin interacción) se debe a que el nHOM-DOCI sólo pudo determinar el propio estado de referencia.

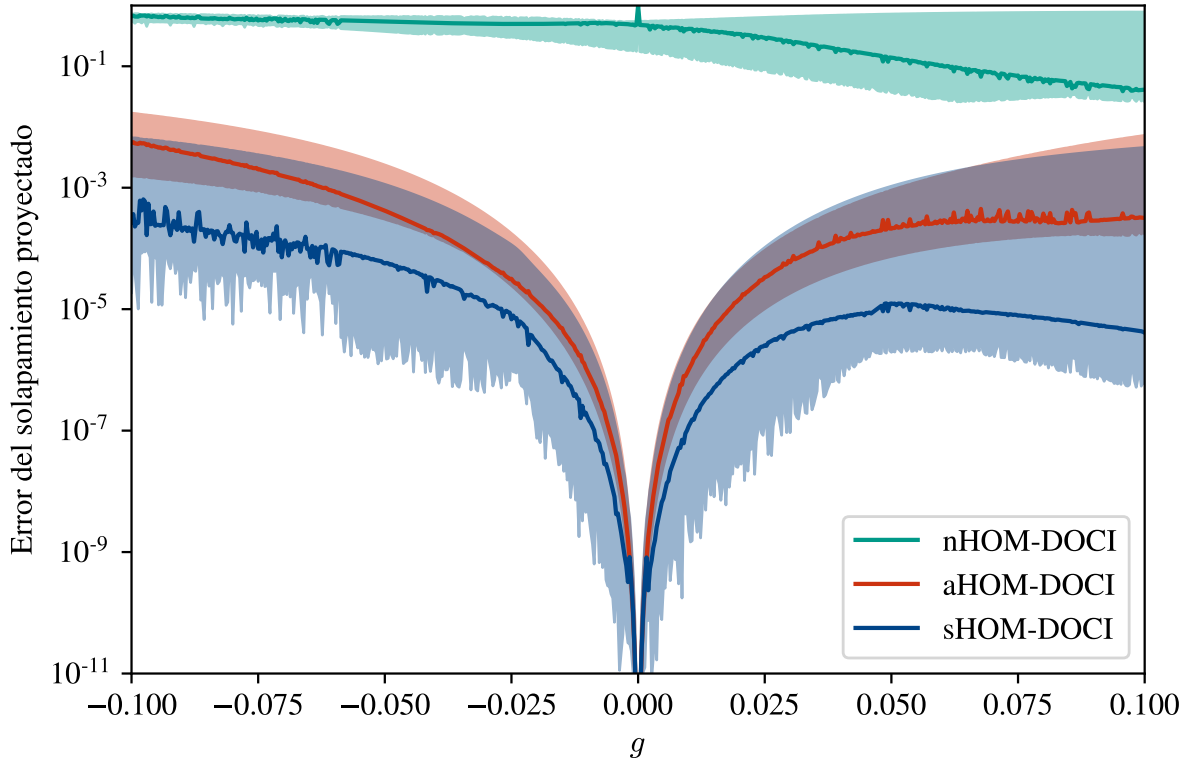


Figura 3.12: Errores del solapamiento proyectado (elementos diagonales) del HOM-DOCI. Se indican medianas y distribuciones entre un cuantil inferior (0.2) y uno superior (0.8).

La implementación, de acuerdo a la caracterización discutida hasta esta instancia, sólo fue realizada considerando RDM de algún estado de referencia que se calculó, a priori, resolviendo en forma exacta el Hamiltoniano. Según se explicó, esta resolución exacta tiene complejidad exponencial y resulta prohibitiva, lo que motivó el desarrollo de los métodos. Ahora bien, como ya fue discutido, los métodos que desarrollamos también admiten RDM de referencias aproximadas. Esto permite utilizar RDM aproximadas del estado fundamental que sean determinadas a partir otras técnicas y, en base a éstas, aplicar nuestros métodos. Bajo esta consigna, incorporamos a nuestra implementación la utilización de RDM aproximadas del estado fundamental provenientes de la técnica *variacional de 2-RDM en el espacio de DOCI* (v2RDM-DOCI) [47]. Los detalles de la técnica v2RDM-DOCI se resumen en el apéndice A.2.

La caracterización de los métodos basados en una referencia (estado fundamental) vía v2RDM se presenta en las figuras 3.13, 3.14 y 3.15. La elección del umbral de tolerancia es  $\tau = 10^{-5}$ , a fines de que éste sea compatible con los errores provenientes de la técnica variacional. Asimismo, la determinación del solapamiento proyectado se realizó aplicando el operador de excitación al estado fundamental exacto, ya que la técnica v2RDM-DOCI sólo provee las RDM del estado fundamental. En general, si este estado no está disponible, no es posible reconstruir los autoestados sino, como mucho, ciertas RDM de estados excitados. Puede observarse que los métodos presentan un excelente rendimiento, inclusive dentro del mismo orden de error que el establecido para una referencia exacta.

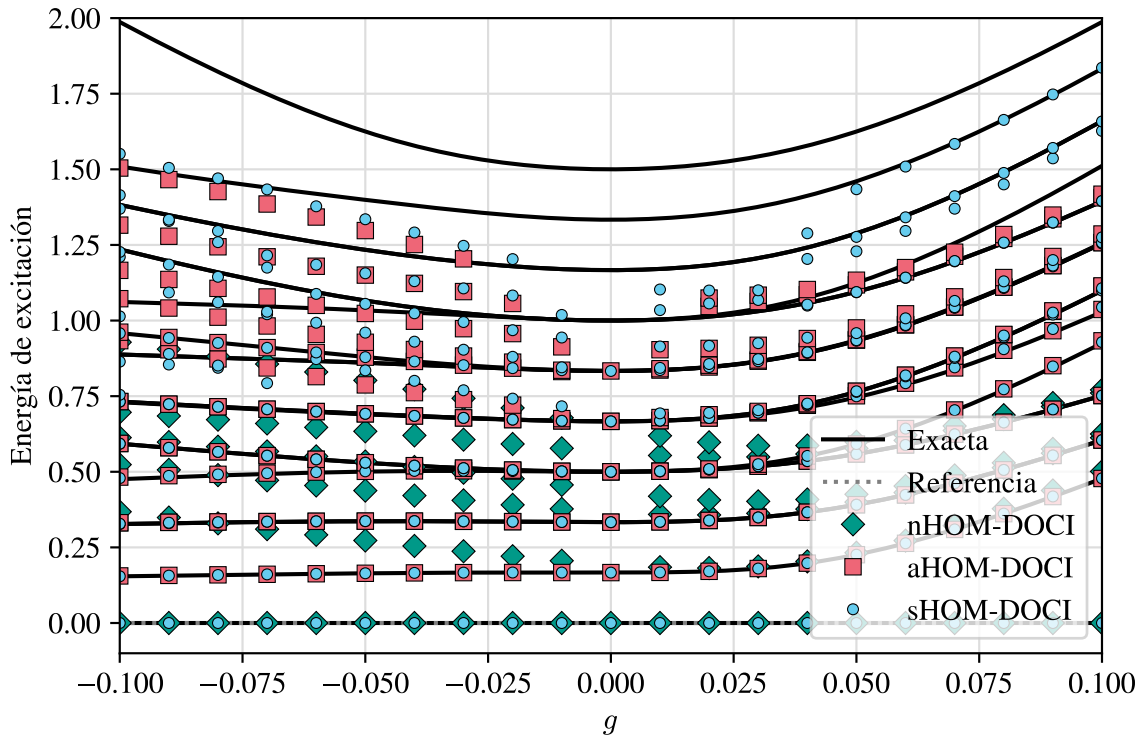


Figura 3.13: Energías de excitación con referencia vía v2RDM-DOCI.

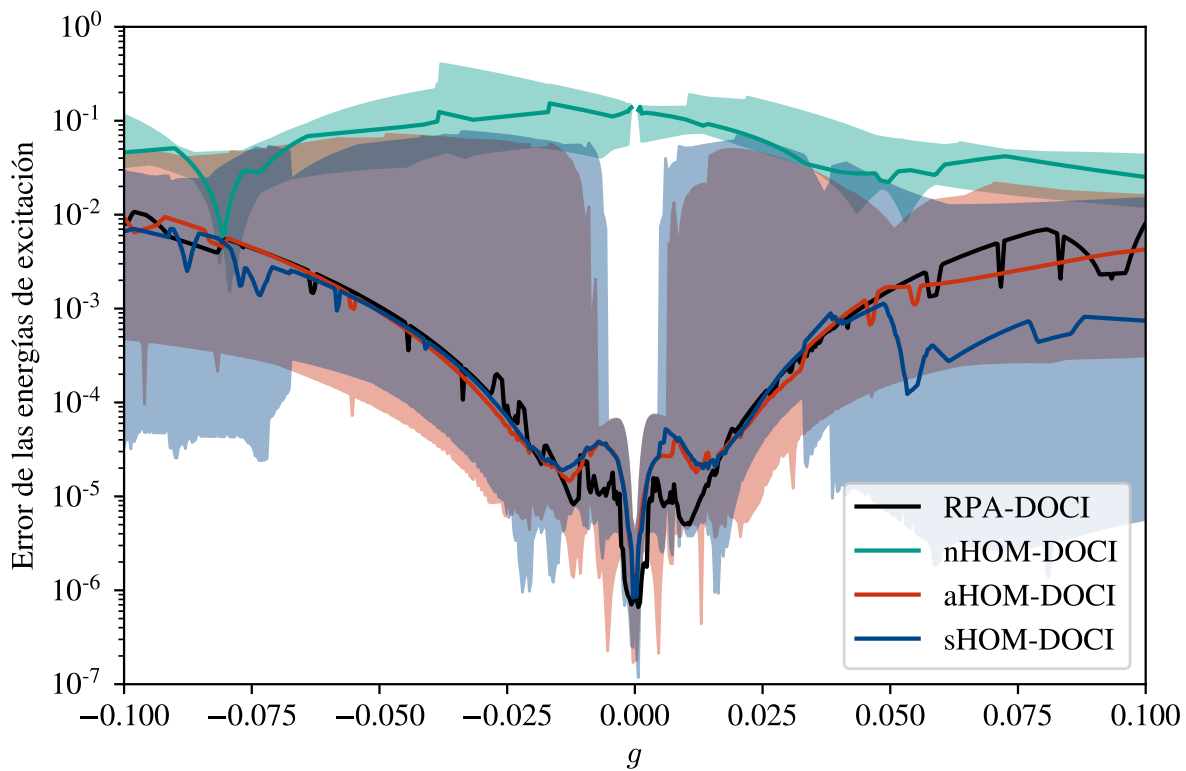


Figura 3.14: Errores relativos de energías de excitación con referencia vía v2RDM-DOCI.

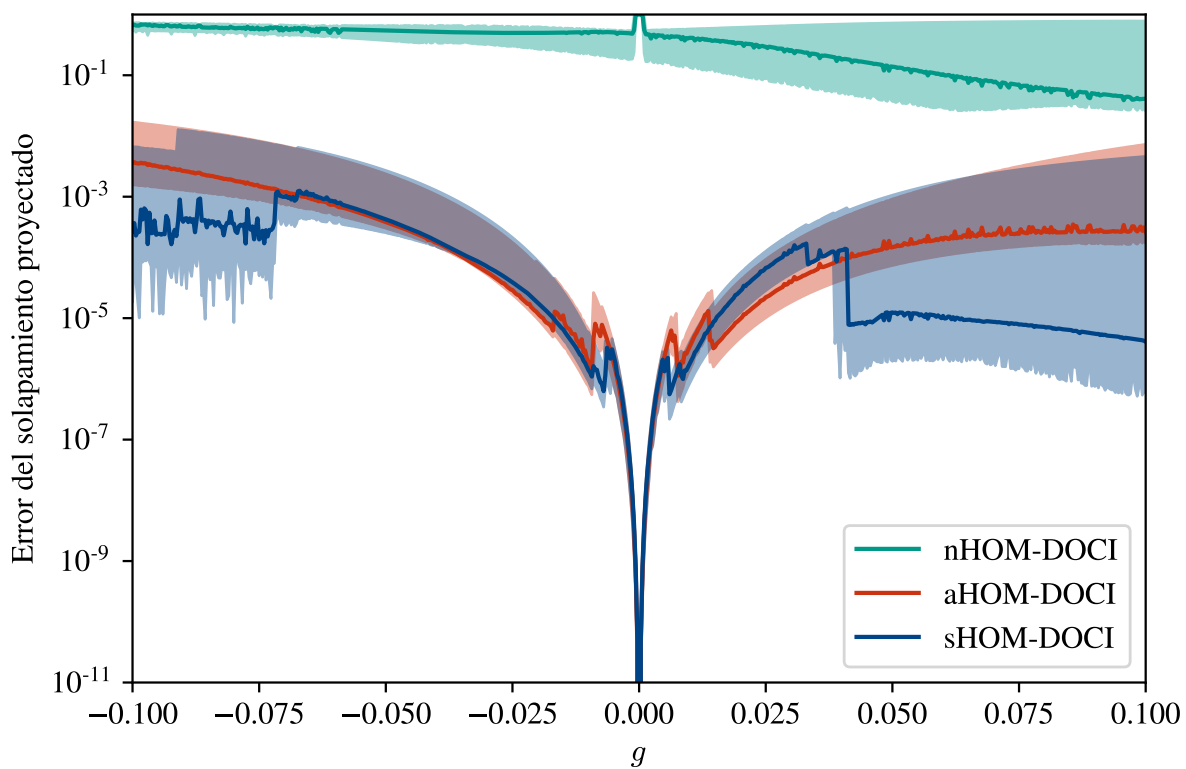


Figura 3.15: Errores del solapamiento proyectado con referencia vía v2RDM-DOCI.

## 4. Aplicación en modelos

En este capítulo, presentamos la aplicación de los métodos que desarrollamos en distintos modelos de interés físico. En la sección 4.1 presentamos la aplicación en dos realizaciones particulares de la familia de modelos integrables de Richardson-Gaudin, caracterizados por ser exactamente resolubles. En la sección 4.2 presentamos la aplicación en dos modelos basados en redes de espines que, en general, no son exactamente resolubles. Finalmente, en la sección 4.3 presentamos la aplicación en Hamiltonianos de sistemas moleculares proyectados en el espacio de DOCI.

### 4.1. Modelos integrables de Richardson-Gaudin

Un *sistema cuántico integrable* [71, 72] puede definirse como aquel sistema en el que existe un conjunto de operadores independientes, denominados *integrales de movimiento* (IM, o *integrals of motion*), que conmutan entre sí y con el Hamiltoniano. Alternativamente, un sistema cuántico integrable puede definirse como un sistema que es exactamente resoluble con complejidad algebraica [72], por ejemplo, si sus soluciones exactas se encuentran resolviendo un sistema de ecuaciones no lineales acopladas.

El primer sistema integrable reconocido fue la cadena de Heisenberg XXX del magnetismo cuántico, estudiada por Bethe [73], quien demostró que los estados exactos de este sistema se reducen a un producto de términos de 1-cuerpo. Sin embargo, la resolución exacta de las IM de ese sistema sólo pudo resolverse varias décadas más tarde [74]. En el caso de IM extendidas a operadores de 2-cuerpos, los primeros pasos fueron dados por Richardson [75, 76], quien encontró la solución exacta del modelo reducido de Bardeen, Cooper y Schrieffer [77] de superconductividad. Posteriormente, Gaudin encontró expresiones similares para la integrabilidad del modelo homónimo de espín magnético [78, 79]. Finalmente, a principios de siglo, todo confluyó cuando resurgió el interés en los trabajos

de Richardson [51, 80], los cuales sirvieron como base para la construcción de un conjunto más amplio de Hamiltonianos integrables: los modelos de *Richardson-Gaudin* (RG).

Los modelos de RG se componen de operadores de 1- y 2-cuerpos, tales que sus IM

$$\hat{R}_i = S_i^z + \frac{g}{2} \sum_{j \neq i} X_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_j^+ S_i^-) + Z_{ij} S_i^z S_j^z, \quad (i = 1, \dots, L) \quad (4.1)$$

se expresan en términos de los parámetros  $g$ ,  $X_{ij}$  y  $Z_{ij}$ ; así como de los operadores de subida  $S_i^+$ , bajada  $S_i^-$  y proyección  $S_i^z$  de espín que, en la representación de Holstein-Primakoff [81] de HCB, pueden reescribirse como

$$S_i^+ = b_i^\dagger, \quad S_i^- = b_i, \quad S_i^z = n_i - \frac{1}{2}. \quad (4.2)$$

El Hamiltoniano de un modelo de RG se construye como una combinación

$$\hat{H} = \sum_i \lambda_i \hat{R}_i,$$

de las IM (4.1), donde  $\lambda_i$  son parámetros arbitrarios. La integrabilidad de los modelos de RG queda asegurada si las IM (4.1) satisfacen las relaciones de conmutación

$$[\hat{R}_i, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{R}_i, \hat{R}_j] = 0,$$

las cuales imponen condiciones sobre los parámetros  $X_{ij}$  y  $Z_{ij}$  dadas por

$$X_{ij} = -X_{ji}, \quad Z_{ij} = -Z_{ji}, \quad X_{ij} X_{kl} = X_{ik} (Z_{ij} + Z_{jk}).$$

Estas condiciones permiten clasificar distintas familias de modelos de RG, como la *familia racional* ( $r$ ) o la *familia hiperbólica* ( $h$ ), según

$$X_{ij}^{(r)} = Z_{ij}^{(r)} = \frac{1}{\eta_i^2 - \eta_j^2}, \quad X_{ij}^{(h)} = \frac{2 \eta_i \eta_j}{\eta_i^2 - \eta_j^2}, \quad Z_{ij}^{(h)} = \frac{\eta_i^2 + \eta_j^2}{\eta_i^2 - \eta_j^2}, \quad \eta_i \in \mathbb{R}.$$

En nuestro trabajo, efectuamos la aplicación de los métodos en dos realizaciones particulares de las familias de RG: el modelo de *Bardeen, Cooper y Schrieffer* (BCS) reducido; y el modelo de *Richardson, Gaudin y Kitaev* (RGK).

El modelo de BCS reducido [82, 83], también denominado modelo de *apareamiento constante*, tiene sus bases en la formulación de la teoría de superconductividad de BCS [77]. Esta teoría formuló la superconductividad en términos de la condensación de pares de Cooper, es decir, electrones apareados que interactúan mediante el intercambio de fonones. Si bien la solución de campo medio de BCS es correcta en el límite termodinámico [84], ésta



presenta dificultades para sistemas de tamaño finito debido a que no conserva el número de partículas. Afortunadamente, el modelo de BCS reducido, también es un modelo de RG exactamente resoluble.

El modelo de RGK [52, 83, 85-87], inspirado en la *cadena de Kitaev* [88], es una realización particular de la familia hiperbólica de RG que permite caracterizar la topología de superconductores. A diferencia de la cadena de Kitaev, cuyo Hamiltoniano es de 1-cuerpo y no conserva el número de partículas, el Hamiltoniano de RGK es de 2-cuerpos y conserva el número de partículas. Más aun, es exactamente resoluble para condiciones de contorno cerradas, tanto periódicas como antiperiódicas.

En el caso del modelo de BCS reducido, consideramos su forma utilizada para describir granos superconductores [82], cuyo Hamiltoniano de apareamiento constante es

$$\hat{H}_{\text{BCS}} = \sum_i \varepsilon_i n_i - g \sum_{ij} b_i^\dagger b_j, \quad (4.3)$$

donde  $\varepsilon_k = k/L$  son energías de niveles de 1-HCB y  $g$  es la intensidad de apareamiento. El Hamiltoniano (4.3) es un caso particular del Hamiltoniano general (2.11) fijando

$$h_{ij}^{(1)} = \varepsilon_i \delta_{ij} - g, \quad h_{ij}^{(2)} = 0.$$

Los estados exactos del Hamiltoniano (4.3) fueron determinados por Richardson como

$$|\psi\rangle_{\text{BCS}} = \prod_{\alpha=1}^N \left( \sum_{i=1}^L \frac{b_i^\dagger}{\varepsilon_i - E_\alpha} \right) |\text{vac}\rangle,$$

donde los parámetros  $E_\alpha$  son energías de pares, resultantes de resolver las ecuaciones de RG, tales que la energía total es  $E = \sum_{\alpha=1}^N E_\alpha$ . La solución de campo medio de BCS en sistemas de tamaño finito presenta una intensidad de interacción crítica  $g_c$ , en la que el estado fundamental transiciona entre una fase metálica sin brecha (banda prohibida o *gap*) a otra fase superconductora con brecha. Esta intensidad de interacción crítica es

$$g_c = \left[ \sum_i \frac{1}{|\varepsilon_i - \mu|} \right]^{-1}, \quad \mu \approx \frac{\varepsilon_{\text{F}} + \varepsilon_{\text{F}+1}}{2}, \quad (4.4)$$

donde  $\varepsilon_{\text{F}}$  es la energía del nivel de Fermi y  $\mu$  es el potencial químico. Dado que  $g_c$  es un valor de interés para evaluar el grado de correlaciones superconductoras, estudiamos el Hamiltoniano de BCS reducido en función de  $g$  en unidades de  $g_c$ .

Los resultados de la aplicación de los métodos en el modelo de BCS reducido se presentan en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3. En esta aplicación, seleccionamos un sistema de

tamaño moderado con  $L = 10$  y  $N = 5$  (dimensión  $K = 252$ ), basado en el Hamiltoniano (4.3), el cual presenta múltiples niveles degenerados. Utilizamos como referencia las RDM del estado fundamental obtenidas vía la técnica v2RDM-DOCI, un umbral de tolerancia  $\tau = 10^{-5}$  y exploramos un rango de  $g$  en unidades de  $g_c \approx 0.011$ .

Según puede observarse en las figuras 4.1 y 4.2, los métodos proporcionan excelentes resultados en la determinación del espectro de excitaciones del modelo de BCS reducido. En la figura 4.1 puede notarse cualitativamente que los métodos reproducen con exactitud la parte baja del espectro y sólo se encuentran ciertas discrepancias en la parte más alta del espectro. Estas observaciones se encuentran respaldadas en el análisis de errores relativos de las energías de excitación, de acuerdo a la figura 4.2. Específicamente, en todo el rango de  $g$  explorado, la mediana de los errores relativos de las energías de excitación fue estrictamente menor al 1 %, lo cual es ampliamente satisfactorio. Inclusive, si consideramos un rango con baja intensidad de apareamiento ( $g \approx 0$ ), los métodos alcanzan una mediana menor al 0.01 %. La distribución central de errores relativos puede inferirse a partir de las bandas construidas entre los cuantiles inferior (0.1) y superior (0.9). Asimismo, no se observa un comportamiento diferente por parte de los métodos en su tránsito por  $g_c$ .

Los errores del solapamiento proyectado se presentan en la figura 4.3 para los casos del

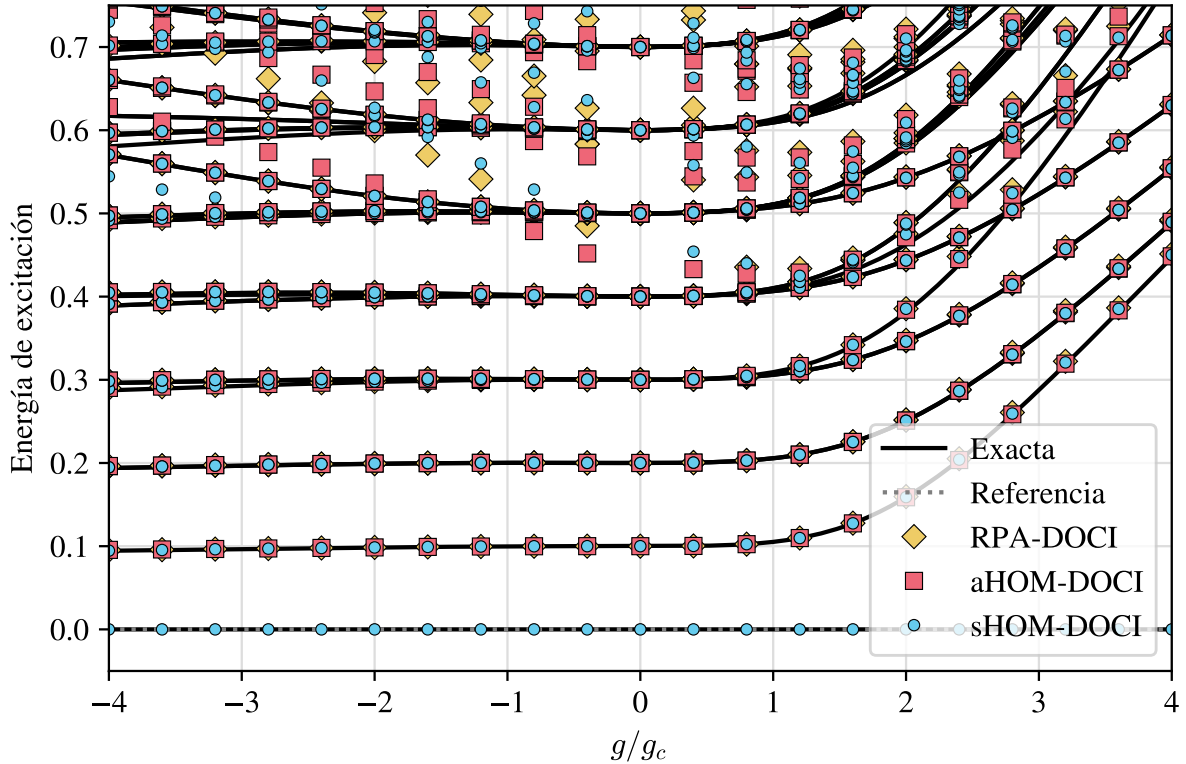


Figura 4.1: Energías de excitación para el modelo de BCS reducido con  $L = 10$ ,  $N = 5$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

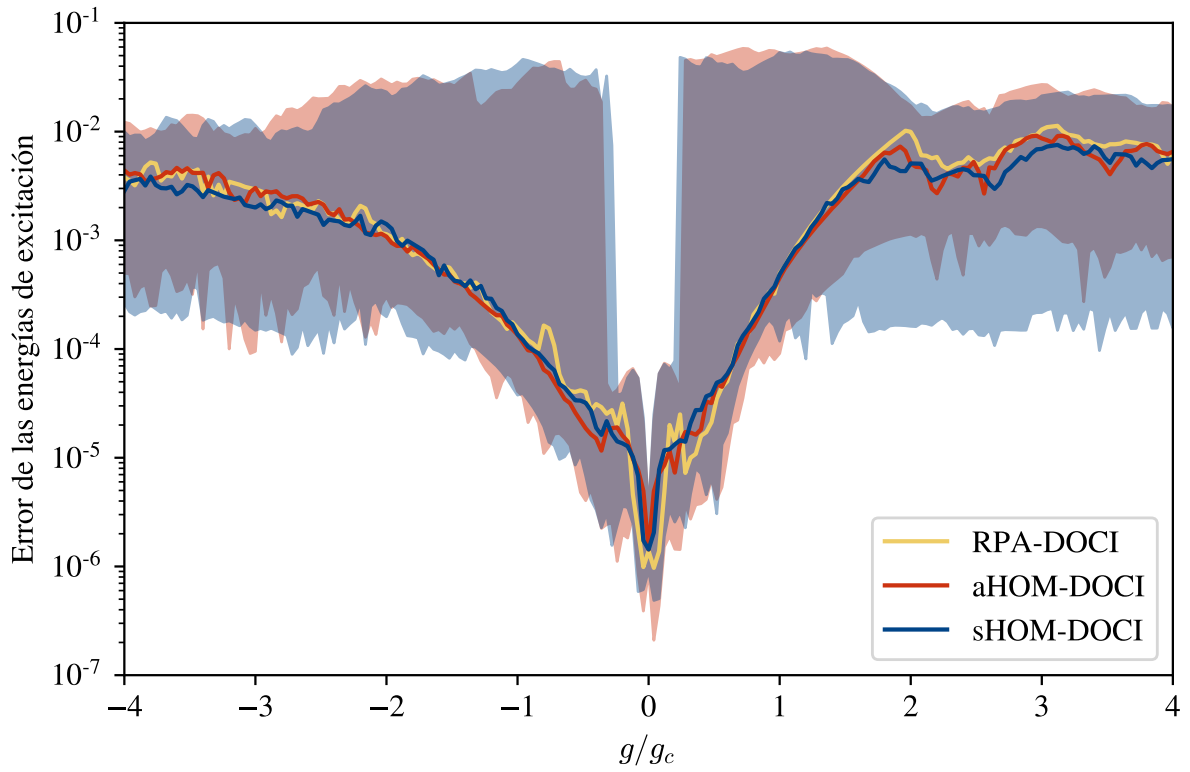


Figura 4.2: Errores relativos de las energías de excitación para el modelo de BCS reducido con  $L = 10$ ,  $N = 5$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

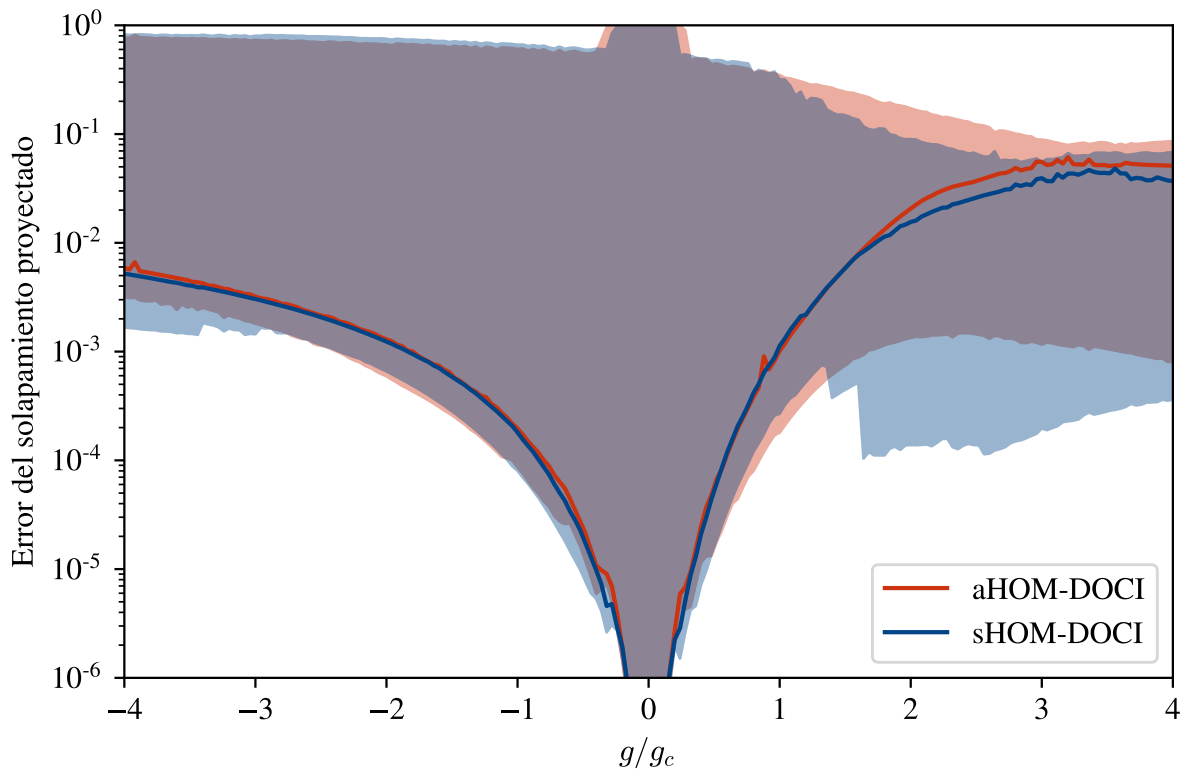


Figura 4.3: Errores del solapamiento proyectado de los primeros 30 estados excitados del modelo de BCS reducido con  $L = 10$ ,  $N = 5$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

sHOM-DOCI y aHOM-DOCI. En este análisis, se consideró el conjunto de los primeros 30 estados excitados del total de 252 estados exactos posibles. Los métodos proporcionan excelentes resultados, con una mediana de errores del solapamiento proyectado menores al 1% en el rango de  $g < 0$  (interacción repulsiva) y del 10% en el rango de  $g > 0$  (interacción atractiva). Este resultado es prometedor, ya que los métodos proveen una herramienta robusta para determinar información de los estados excitados con importante exactitud, lo que permite calcular valores esperados de operadores en estados excitados.

En cuanto al modelo de RGK, consideramos un Hamiltoniano de la forma

$$\hat{H}_{\text{RGK}} = \sum_i \eta_i^2 n_i - g \sum_{ij} \eta_i \eta_j b_i^\dagger b_j, \quad \eta_k = \sin\left(\frac{2k-1}{4L}\pi\right), \quad (4.5)$$

donde  $\eta_k$  son energías de salto entre vecinos cercanos en una cadena unidimensional con condiciones antiperiódicas de contorno [83]. El Hamiltoniano de RGK se vincula con el Hamiltoniano general (2.11) fijando

$$h_{ij}^{(1)} = \eta_i^2 \delta_{ij} - g \eta_i \eta_j, \quad h_{ij}^{(2)} = 0.$$

En forma análoga al modelo de BCS reducido, el conjunto completo de estados de RGK se determina a partir de las ecuaciones de RG como

$$|\psi\rangle_{\text{RGK}} = \prod_{\alpha=1}^N \left( \sum_{i=1}^L \frac{\eta_i}{\varepsilon_i - E_\alpha} b_i^\dagger \right) |\text{vac}\rangle.$$

La solución del estado fundamental tiene dos valores críticos de  $g$ : el punto de Moore-Read  $g_{\text{MR}}$  [89], que identifica la formación de pares condensados; y el punto de Read-Green  $g_{\text{RG}}$  [90], que señala una transición de fase topológica. Estos valores críticos vienen dados por

$$g_{\text{MR}} = \frac{1}{L - N + 1}, \quad g_{\text{RG}} = \frac{1}{L - 2N + 2}. \quad (4.6)$$

En el punto de Moore-Read, la solución del estado fundamental se simplifica como

$$|\psi\rangle_{\text{MR}} = \left( \sum_{i=1}^L \frac{1}{\eta_i} b_i^\dagger \right)^N |\text{vac}\rangle, \quad (4.7)$$

ya que todas las energías de pares  $E_\alpha$  se anulan. Esta solución se conoce como función de onda de *BCS proyectada* en física nuclear o *producto antisimetrizado de un mismo geminal* (AGP, o *antisymmetrized geminal power*) en química cuántica. Dado que estamos interesados en corroborar la exactitud de los métodos específicamente en torno al punto de Moore-Read, estudiamos el Hamiltoniano de RGK en función de  $g$  en unidades de  $g_{\text{MR}}$ .

Los resultados de la aplicación de los métodos en el modelo de RGK con Hamiltoniano (4.5) se presentan en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6. Seleccionamos un sistema de tamaño moderado con  $L = 10$ ,  $N = 5$ , umbral de tolerancia  $\tau = 10^{-5}$  y referencia vía v2RDM-DOCI. Los métodos aplicados en el modelo de RGK proporcionan resultados muy satisfactorios, en forma similar a lo establecido para el modelo de BCS reducido.

En cuanto a las energías de excitación, determinamos una mediana de errores relativos menor al 1%, como se observa en la figura 4.5. En cuanto al solapamiento proyectado, calculado sobre los primeros 30 estados excitados, determinamos una mediana de errores menor al 1% para  $g < 0$  (régimen repulsivo) y menor al 10% para  $g > 0$  (régimen atractivo), según se observa en la figura 4.6. Los resultados obtenidos permiten diferenciar ciertos detalles adicionales. En el espectro de la figura 4.4 se observa cómo un estado altamente excitado para  $g < 0$  no es reproducido por ninguno de los métodos. Asimismo, en el caso de la RPA-DOCI, encontramos energías de excitación espurias cercanas a cero, propias de la sensibilidad numérica del método. En las figuras 4.5 y 4.6 puede verificarse que los métodos sí presentan cambios cualitativos en la zona cercana al parámetro crítico ( $g_{MR}$ ), a diferencia del modelo de BCS reducido en el que esto no ocurría. En particular, se observan cambios en la distribución central asociada, principalmente debido a un cambio en el número total de estados proporcionados por cada método.

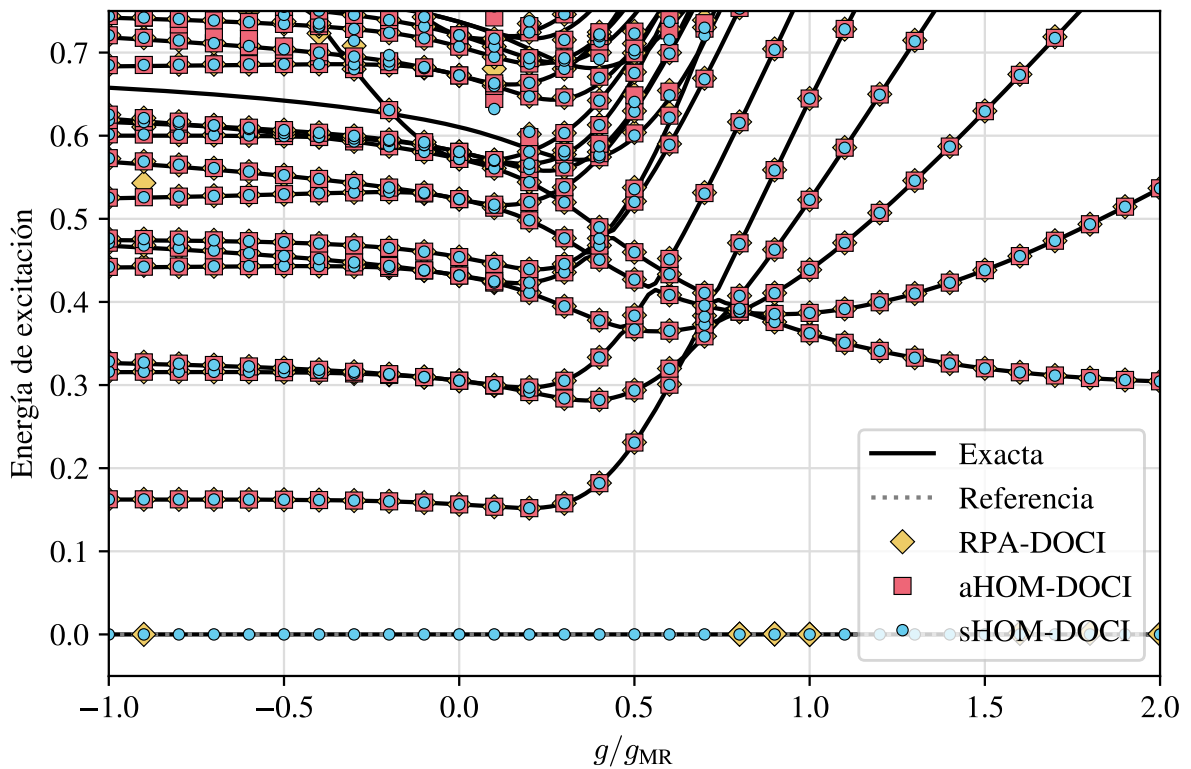


Figura 4.4: Energías de excitación para el modelo de RGK con  $L = 10$ ,  $N = 5$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

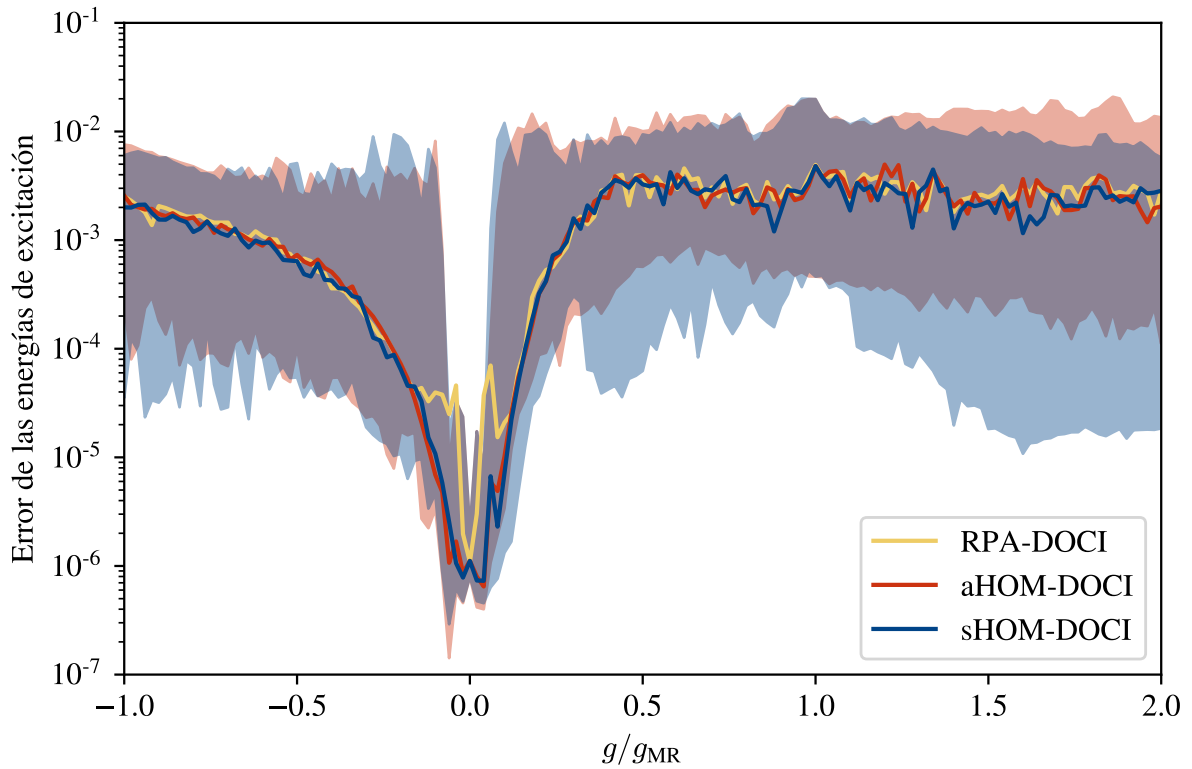


Figura 4.5: Errores relativos de las energías de excitación para el modelo de RGK con  $L = 10$ ,  $N = 5$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

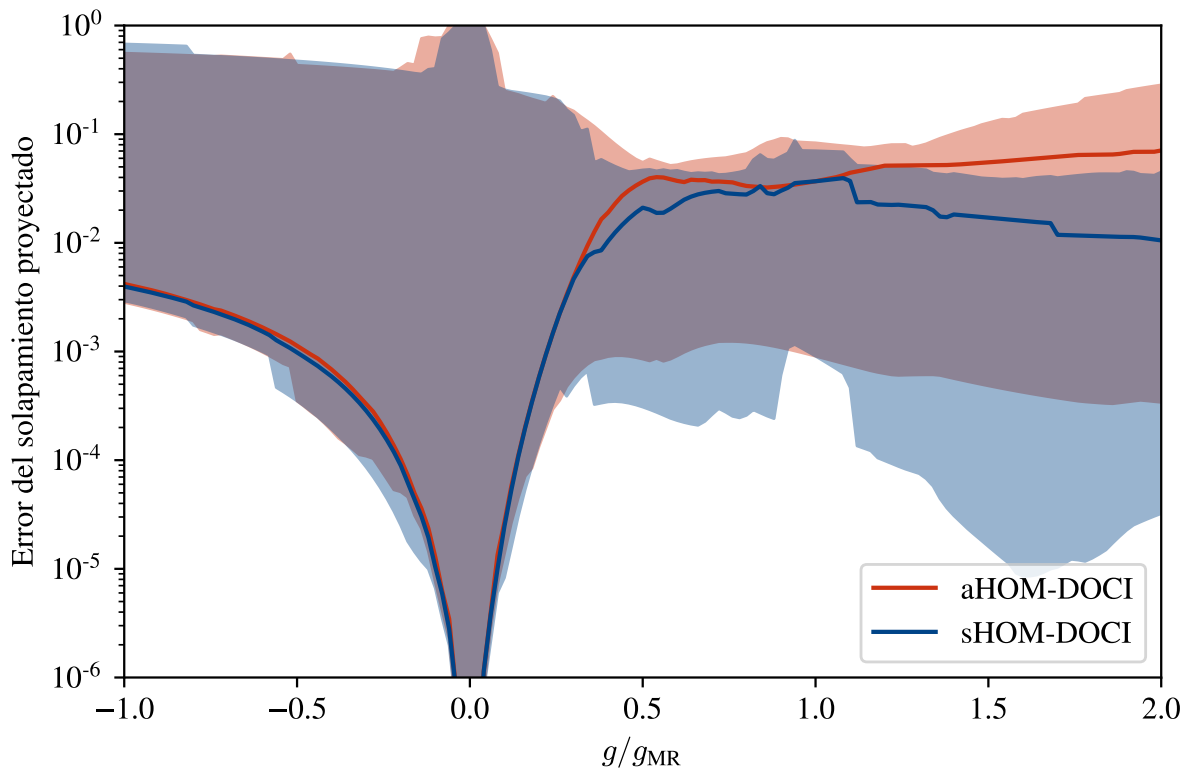


Figura 4.6: Errores del solapamiento proyectado de los primeros 30 estados excitados del modelo de RGK con  $L = 10$ ,  $N = 5$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

## 4.2. Redes de espines

El *modelo de Heisenberg* es un modelo fundamental del magnetismo cuántico y otros fenómenos que pueden describirse en términos de operadores de espín [65, 91]. Fue ampliamente utilizado en el estudio de puntos críticos y transiciones de fase de sistemas magnéticos, como las redes de espines. Pueden clasificarse tres versiones del modelo de Heisenberg: XYZ, XXZ y XXX; las cuales varían de acuerdo a cómo se configuren las constantes de acoplamiento en el sistema. En general, estos modelos no tienen resolución exacta, salvando casos particulares como el modelo de Heisenberg XXX [73].

En este trabajo, estudiamos el modelo de Heisenberg XXZ [65, 91] de una cadena unidimensional de  $L$  espines  $1/2$ , cuyo Hamiltoniano

$$\hat{H}_{\text{XXZ}} = \sum_i \left[ \frac{1}{2} (S_i^+ S_{i+1}^- + S_i^- S_{i+1}^+) + \Delta S_i^z S_{i+1}^z \right] \quad (4.8)$$

se expresa en términos del índice  $i$  de cada sitio ( $1 \leq i \leq L$ ) y los operadores fermiónicos de subida  $S_i^+$ , bajada  $S_i^-$  y proyección  $S_i^z$  de espín. La anisotropía del modelo viene determinada por el parámetro de acoplamiento  $\Delta$ , tal que para  $\Delta \equiv 1$  se recupera el modelo de Heisenberg XXX. El diagrama de fases del modelo presenta ferromagnetismo con brecha si  $\Delta < -1$ , antiferromagnetismo crítico sin brecha si  $-1 < \Delta < 1$  y antiferromagnetismo con brecha si  $\Delta > 1$  [92]. Al igual que en los modelos de RG, los operadores de espín pueden reescribirse en la representación de los operadores (4.2) de HCB, de modo que el Hamiltoniano (4.8) de Heisenberg XXZ se reescribe como

$$\hat{H}_{\text{XXZ}} = \Delta \left( \frac{L}{4} - N \right) + \sum_i \left[ \frac{1}{2} (b_i^\dagger b_{i+1} + b_{i+1}^\dagger b_i) + \Delta n_i n_{i+1} \right], \quad (4.9)$$

correspondiéndose con un caso particular del Hamiltoniano general (2.11) si

$$h_{ij}^{(1)} = \Delta \left( \frac{L}{4N} - 1 \right) \delta_{ij} + \frac{1}{2} (\delta_{j,i+1} + \delta_{i,j+1}), \quad h_{ij}^{(2)} = \Delta \delta_{j,i+1}.$$

Este Hamiltoniano presenta una simetría partícula-hueco bajo una transformación  $h_i = b_i^\dagger$  y  $h_i^\dagger = b_i$ . Esto implica que los sistemas con un número  $N$  y  $L - N$  de HCB tienen iguales elementos extradiagonales en las componentes  $\Pi_{ij}$  de la 2-RDM. Además,

$$\Pi^i(N) = 1 - \Pi^i(L - N), \quad \Pi^{ij}(N) - \Pi^i(N) = \Pi^{ij}(L - N) - \Pi^i(L - N),$$

tales que  $\Pi^i = \Pi^{ii} = \Pi_{ii}$ , de modo que hay una correspondencia en las propiedades de sistemas con un número  $N$  y  $L - N$  de HCB.

En el caso  $\Delta = 0$ , el modelo se reduce a un sistema de partículas sin interacción. En el caso  $\Delta = -1$ , el estado fundamental del sistema es un estado de AGP

$$|\psi\rangle_{\text{AGP}} = \left[ \sum_i (-1)^i b_i^\dagger \right]^N |\text{vac}\rangle, \quad (4.10)$$

cuya energía  $E_{\text{AGP}} = -L/4$  se determina exactamente [93, 94].

La aplicación de los métodos fue realizada sobre el modelo de Heisenberg XXZ, según la ecuación 4.9, pero considerando una cadena con extremos abiertos ( $b_{-1} = b_{L+1} \equiv 0$ ) en una región antiferromagnética ( $\Delta > -1$ ). Los resultados de la aplicación del sHOM-DOCI y aHOM-DOCI en este sistema se presentan en las figuras 4.7, 4.8 y 4.9. Al igual que en casos anteriores, se seleccionó un sistema con  $L = 10$  y  $N = 5$ , un umbral de tolerancia  $\tau = 10^{-5}$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

A diferencia de las aplicaciones en modelos de RG, la aplicación de los métodos en este modelo presentan ciertas dificultades. En la figura 4.7 puede observarse cómo las energías de excitación obtenidas por los métodos no producen resultados uniformes, especialmente para el aHOM-DOCI. Por ejemplo, a partir de la transición hacia una región antiferromagnética con gap ( $\Delta > 1$ ), el aHOM-DOCI no logra reproducir la energía de excitación

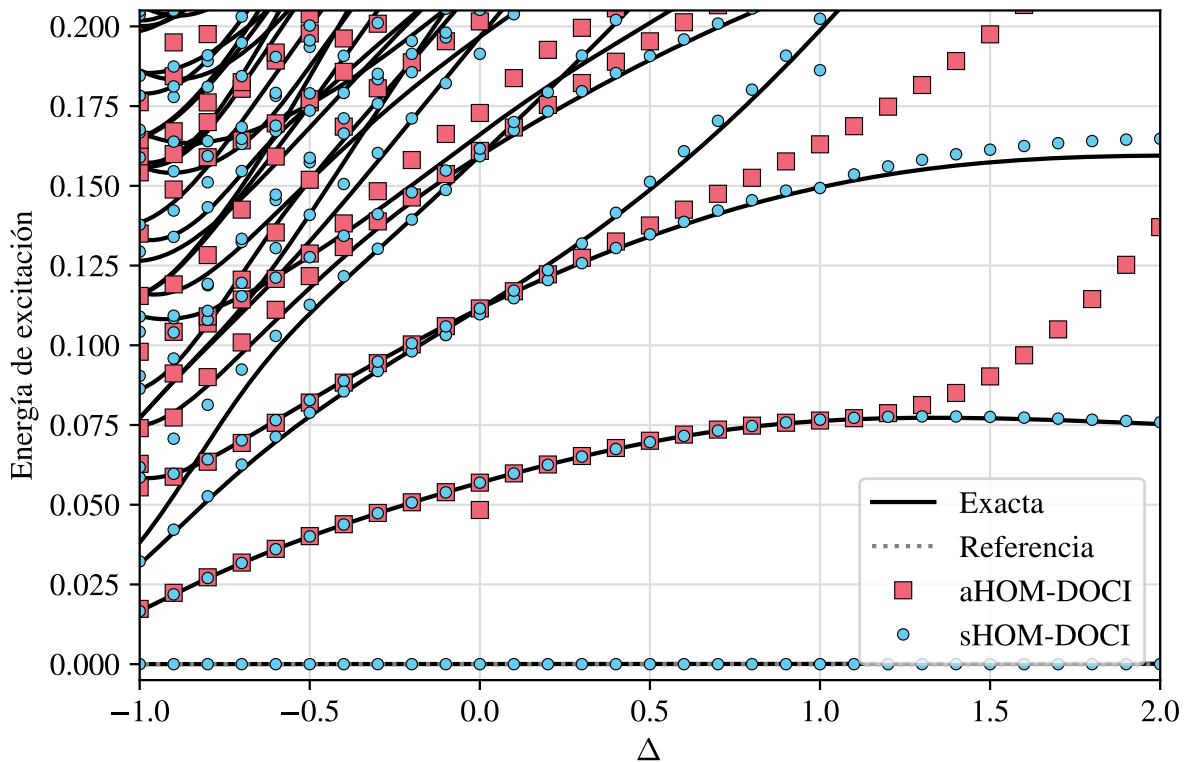


Figura 4.7: Energías de excitación para el modelo de Heisenberg XXZ (extremos abiertos) con  $L = 10$ ,  $N = 5$  y referencia vía v2RDM-DOCI.



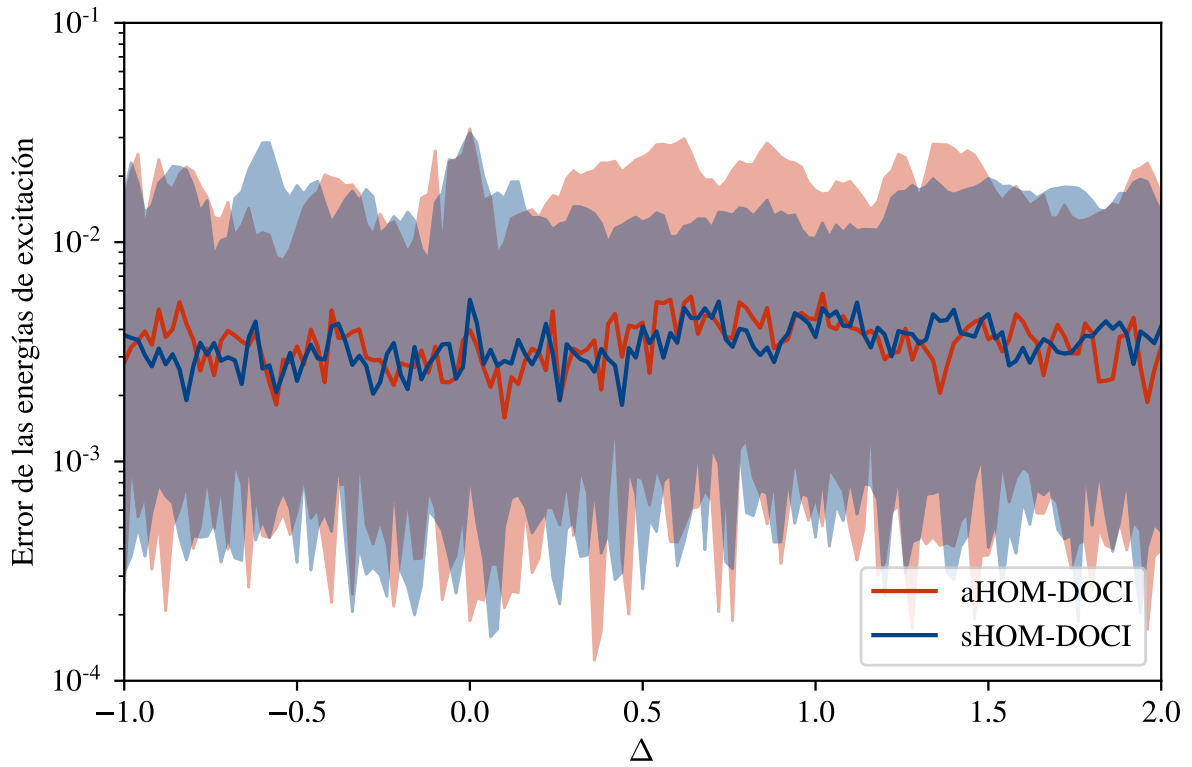


Figura 4.8: Errores relativos de las energías de excitación para el modelo de Heisenberg XXZ (extremos abiertos) con  $L = 10$ ,  $N = 5$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

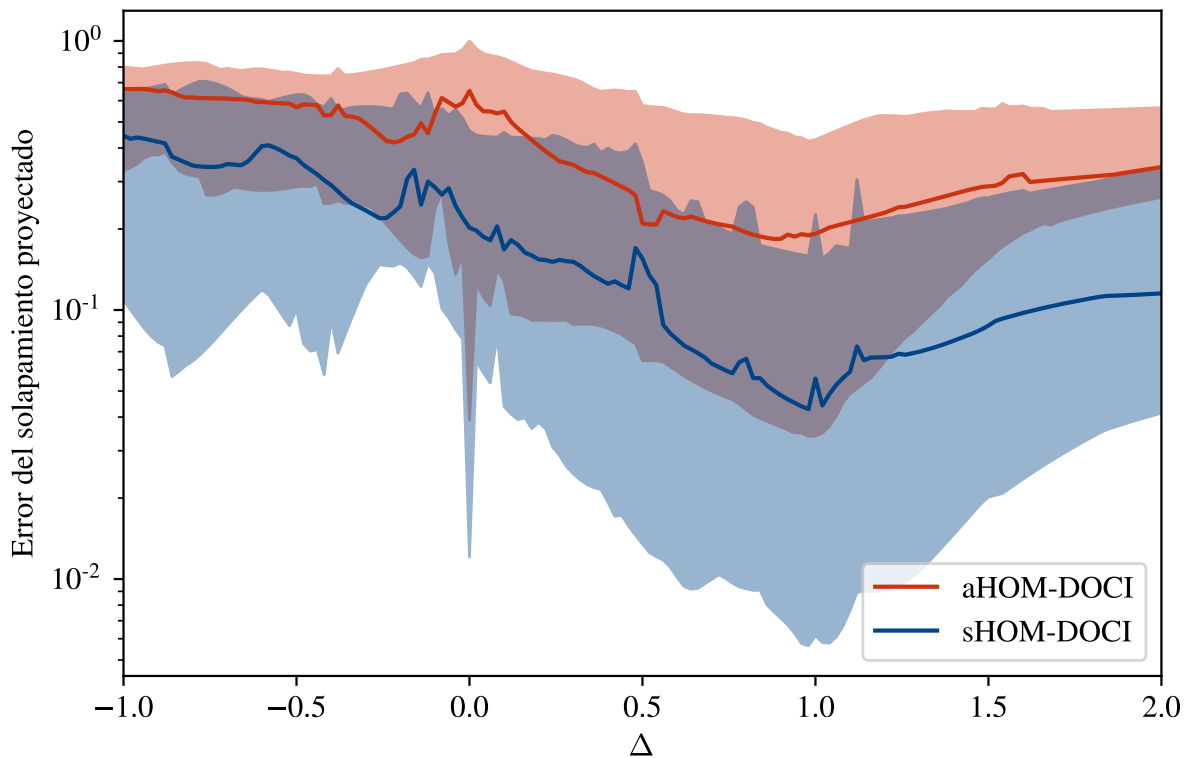


Figura 4.9: Errores del solapamiento proyectado de los primeros 30 estados excitados del modelo de Heisenberg XXZ (extremos abiertos) con  $L = 10$ ,  $N = 5$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

del propio primer estado excitado. De igual manera, en la región restante, los métodos tienen complicaciones para reproducir los estados más excitados. Si bien esto, los resultados persisten satisfactorios en términos globales, tales que las energías de excitación presentan errores relativos con una mediana menor al 1 %, según la figura 4.8.

En cuanto a los errores del solapamiento proyectado, según se presentan en la figura 4.9, se considera el subconjunto de los primeros 30 estados excitados. Si bien seleccionamos este subconjunto particular, obtuvimos resultados equivalentes aun considerando subconjuntos más reducidos. En general, a salvedad de la región cercana a la transición de fase ( $\Delta = 1$ ), el solapamiento proyectado presenta una mediana de errores mayor al 1 %. Asimismo, la zona de baja interacción ( $\Delta \approx 0$ ) presenta una distribución con una notoria disminución de errores. Observando con atención la mediana y distribución central, resulta evidente que el rendimiento del sHOM-DOCI en este modelo es mayor que el rendimiento del aHOM-DOCI. En cualquier caso, el solapamiento proyectado presentó un menor rendimiento en este modelo, en comparación con los modelos de RG. Esto implica que existe una parte del subespacio exacto de este modelo que no es explicado correctamente por los métodos.

Nuestra hipótesis principal, en lo que respecta a la determinación de estados en este modelo, es que la forma del operador de excitación propuesto  $\hat{Q}$  de 1-cuerpo no es suficiente para construir estados provenientes de un sistema  $\hat{H}$  con términos de interacción  $n_i n_j$  de 2-cuerpos. Una posible solución a esta dificultad sería implementar un nuevo operador  $\hat{Q}$  de 2-cuerpos, por ejemplo, añadiendo términos de la forma  $n_c n_d$ . Ahora bien, esto requeriría desarrollar e interpretar nuevamente un formalismo del HOM-DOCI para este tipo de operadores, a costas de elevar la complejidad de resolución del problema, debido a la aparición de RDM de mayor orden en las ecuaciones resultantes.

En cuanto a la RPA-DOCI, su aplicación en el modelo de Heisenberg XXZ no resultó estable [59, 67]. Puntualmente, la RPA-DOCI produjo energías inexactas en varios órdenes de magnitud, que en nada condecían con el espectro esperado. Al respecto, nuestra hipótesis es que la RPA-DOCI depende fuertemente de que se satisfaga la condición de aniquilación que, a su vez, depende también de la acción del operador de excitación (aproximado) sobre el estado de referencia (aproximado). Ahora bien, si la determinación de los estados a partir de operadores  $\hat{Q}_\mu^\dagger$  de 1-cuerpo y referencia  $|\psi\rangle$  es inexacta, entonces es razonable que se encuentra mal condicionada la aniquilación esperada. De acuerdo a lo obtenido para este modelo, puede concluirse que el HOM-DOCI resulta mucho más robusto que el RPA-DOCI, al menos en la determinación de las energías y operadores de excitación, en tanto prescinden por construcción de la condición de aniquilación.

En adición al modelo de Heisenberg XXZ, también consideramos el *modelo de Inozemtsev* [95], que se propone como una parametrización entre dos modelos integrables: el

modelo de Haldane-Shastry [96, 97] y el modelo de Heisenberg XXX. El Hamiltoniano de Inozemtsev de una cadena circular de  $L$  sitios (figura 4.10) es

$$\hat{H}_{\text{Inozemtsev}} = \sum_{i \neq j} [\text{sn}(2(i-j)K(m)/L, m)^2]^{-1} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j, \quad m \in [0, 1], \quad (4.11)$$

donde  $K(\cdot)$  es la integral elíptica completa de primera especie y  $\text{sn}(\cdot, \cdot)$  la función seno elíptica de Jacobi. En el límite  $m = 0$ , el denominador es proporcional a la distancia  $d_{ij}$  entre sitios al cuadrado y se recupera el modelo de Haldane-Shastry. En el límite  $m = 1$ , el Hamiltoniano sólo interactúa a primeros vecinos y se recupera la cadena de Heisenberg XXX con condiciones periódicas. En esta aplicación consideramos un Hamiltoniano similar al (4.11) en el espacio de DOCI, dado por

$$\hat{H}_{\text{Inozemtsev}} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{16} [\text{sn}(2(i-j)K(m)/L, m)^2]^{-1} (b_i^\dagger b_j + n_i n_j), \quad m \in [0, 1]. \quad (4.12)$$

Los resultados de la aplicación del sHOM-DOCI y aHOM-DOCI en este modelo de Inozemtsev se resumen en las figuras 4.11, 4.12 y 4.13. Seleccionamos un sistema con  $L = 10$  y  $N = 5$ , un umbral de tolerancia  $\tau = 10^{-5}$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

En términos generales, los resultados obtenidos se asemejan a los obtenidos en el modelo de Heisenberg XXZ. En particular, la aplicación de la RPA-DOCI tampoco resultó estable, por lo que sólo se pudieron concluir resultados del HOM-DOCI. En cuanto a las energías de excitación de la figura 4.11, es curioso notar las diferencias entre los espectros producidos por el sHOM-DOCI respecto del aHOM-DOCI. Por ejemplo, el primer nivel excitado es reproducido por el sHOM-DOCI y no por el aHOM-DOCI, mientras que ocurre lo contrario con el segundo nivel excitado. El mismo ejemplo puede inferirse del cuarto y

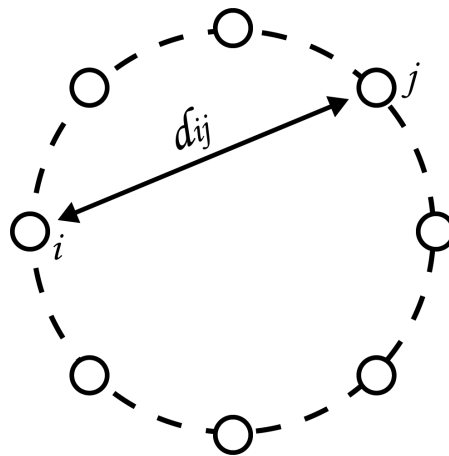


Figura 4.10: Esquema de la cadena circular del modelo de Inozemtsev. Se indica la distancia  $d_{ij}$  entre dos sitios  $i$  y  $j$  de la cadena.

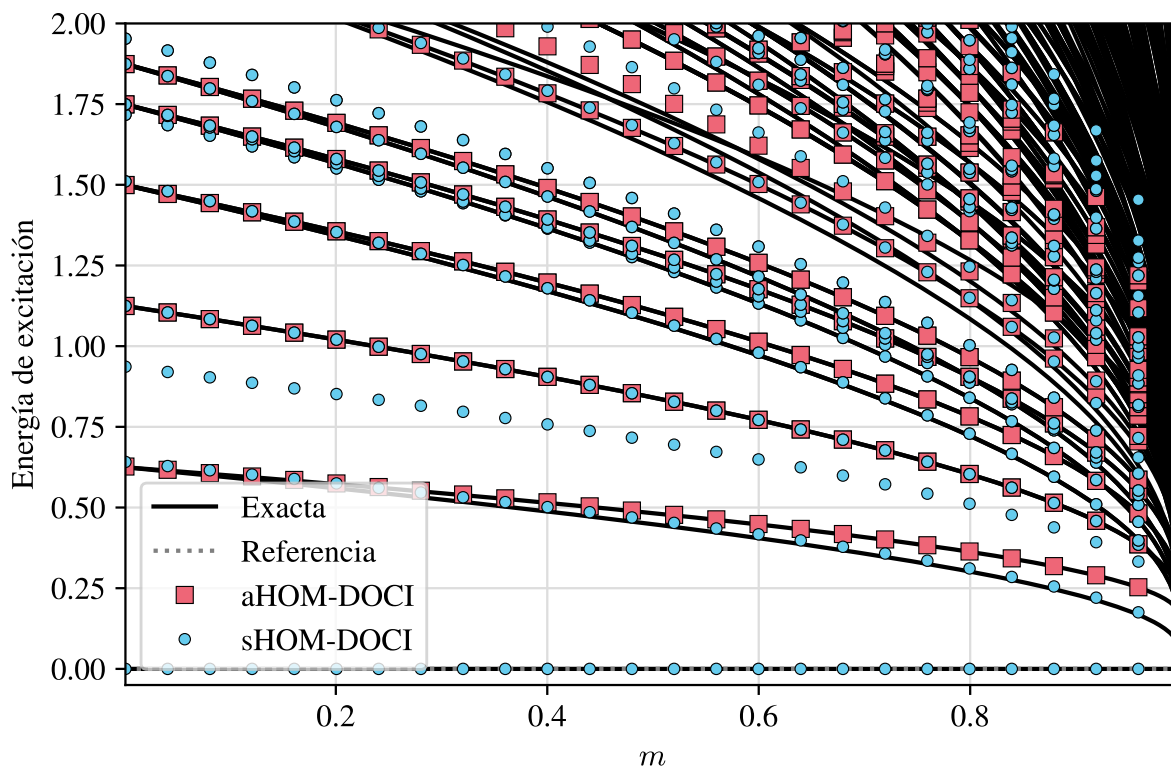


Figura 4.11: Energías de excitación para el modelo de Inozemtsev con  $L = 10$ ,  $N = 5$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

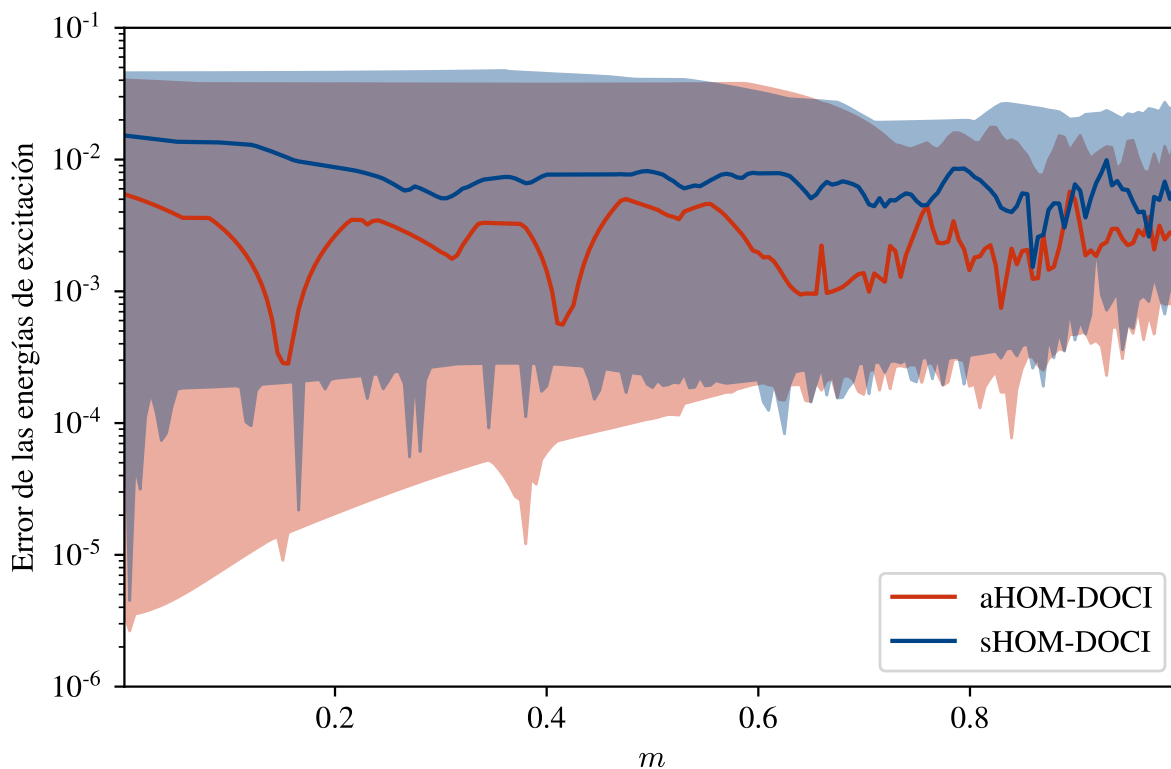


Figura 4.12: Errores relativos de las energías de excitación para el modelo de Inozemtsev con  $L = 10$ ,  $N = 5$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

quinto nivel excitado. Otro aspecto notorio es que, por encima del tercer nivel excitado, aparecen energías espurias producidas por el sHOM-DOCI que, posiblemente, se deban a la imposibilidad de explicar algún nivel excitado. En términos globales, según se observa en la figura 4.12, las energías de excitación presentan una mediana de errores relativos menor al 2% en todo el rango explorado. Asimismo, la distribución central de errores se angosta a medida que se recupera el modelo de Heisenberg XXX ( $m = 1$ ).

El error del solapamiento proyectado, presentado en la figura 4.11, se calculó considerando el subconjunto de los primeros 15 estados excitados. En este caso, el sHOM-DOCI presenta una mediana de errores muy satisfactoria, cuyo valor tiende a incrementarse desde el límite de Haldane-Shastry ( $m = 0$ ) hacia el límite de Heisenberg XXX ( $m = 1$ ). En cuanto al aHOM-DOCI, es importante observar que se obtuvo una mediana de errores cercana al 100% y una distribución central que abarca errores ampliamente menores. Si consideramos cómo se construyó el estadístico, las medidas globales que determinamos para el solapamiento proyectado implican, para el caso de aHOM-DOCI, que una porción muy grande del subespacio exacto no es explicado por el método. Corresponde, pues, analizar con detalle esta aseveración. Para ello, consideramos el solapamiento absoluto entre estados exactos y aproximados para un valor típico  $m = 1/2$ , considerando el subespacio de los primeros 15 estados del sHOM-DOCI (figura 4.14) y aHOM-DOCI (figura 4.15).

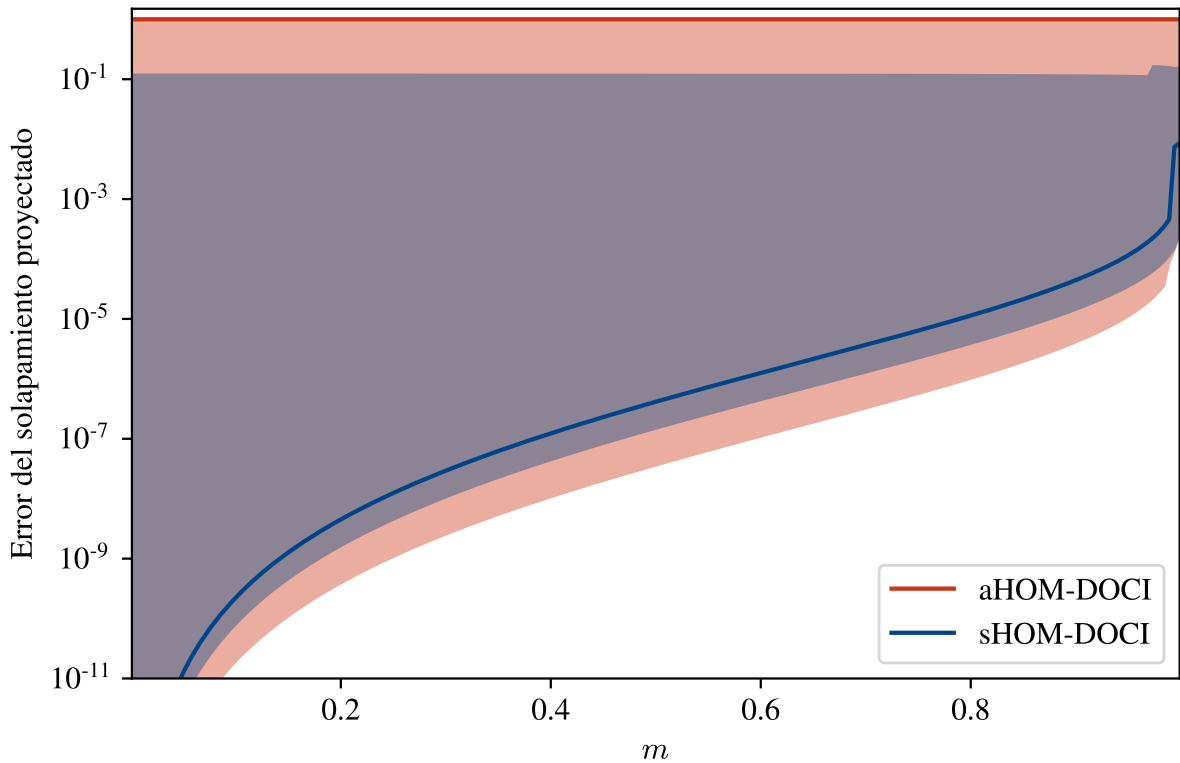


Figura 4.13: Errores del solapamiento proyectado de los primeros 15 estados excitados del modelo de Inozemtsev con  $L = 10$ ,  $N = 5$  y referencia vía v2RDM-DOCI.

En el caso sHOM-DOCI, puede observarse que el solapamiento entre estados exactos y aproximados se satisface con suficiente fidelidad. Ahora bien, en el caso aHOM-DOCI, existe un conjunto importante de estados exactos (1, 2, 6, 7, 10, 11, 14, 15) que tienen nula representación por parte del método. Esto implica que la determinación de una medida global, como puede ser la mediana de errores del solapamiento proyectado, proporcione errores excesivos si la mitad de los estados tienen nula representación. Pese a ello, la distribución central ayuda a inferir las bondades en la determinación de algún conjunto relevante de estados particulares (3, 4, 5, 8, 9, 12, 13). No sólo eso, sino que ese conjunto reducido de estados provee energías exactas en la parte baja del espectro, a diferencia de sHOM-DOCI que produce más estados pero con energías inexactas, tal como se observó en las figuras 4.11 y 4.12.

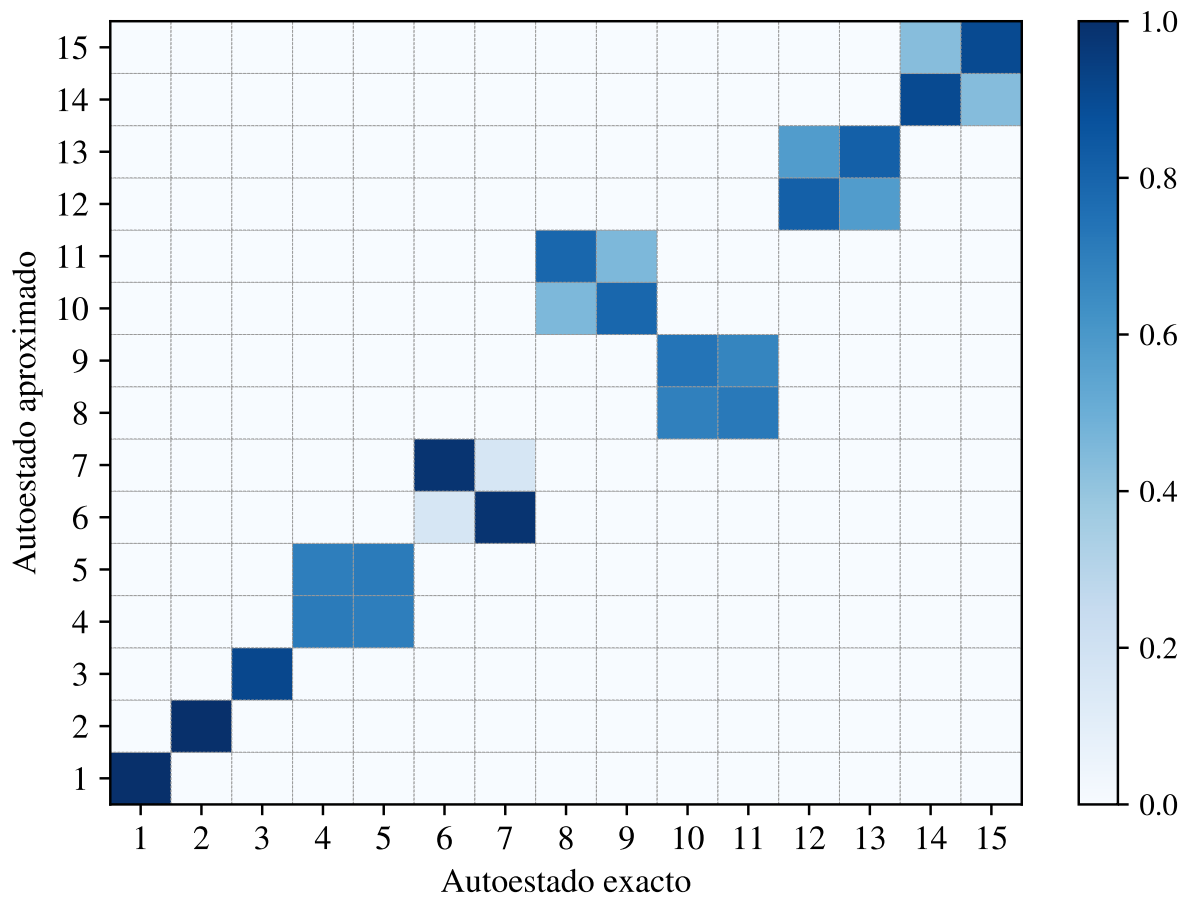


Figura 4.14: Solapamiento absoluto entre los autoestados del sHOM-DOCI y los autoestados exactos del modelo de Inozemtsev para  $m = 1/2$ .

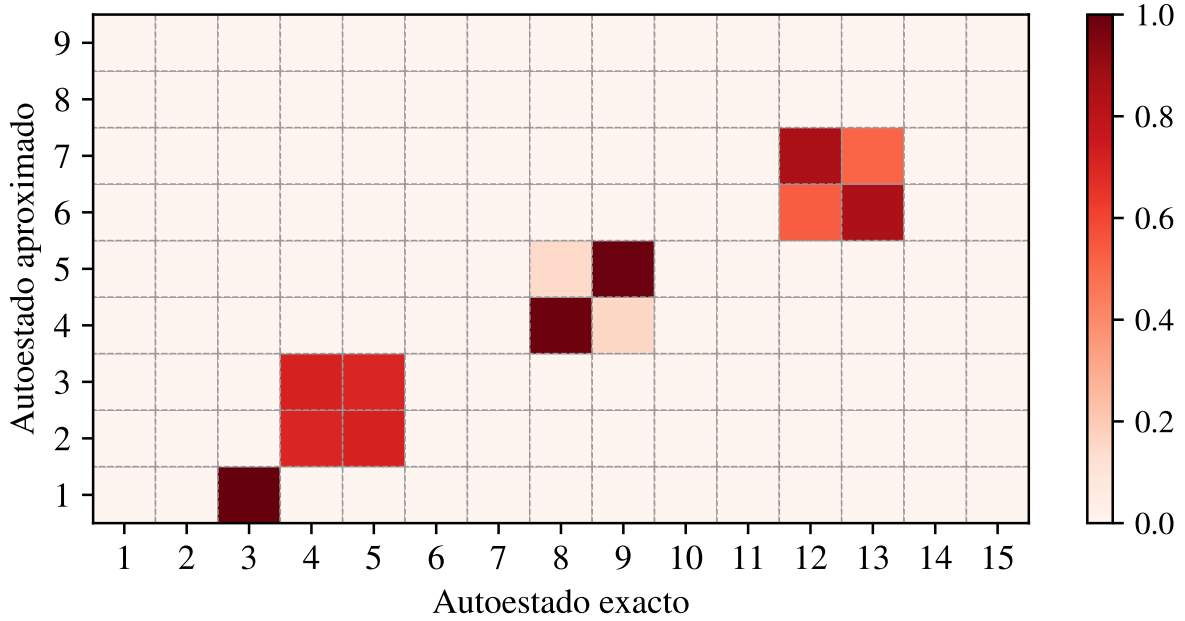


Figura 4.15: Solapamiento absoluto entre los autoestados del aHOM-DOCI y los autoestados exactos del modelo de Inozemtsev para  $m = 1/2$ .

### 4.3. Sistemas moleculares

Los sistemas moleculares, a diferencia de aquellos correspondientes a redes regulares o de materia condensada, sólo presentan simetrías puntuales. Esto implica que, en general, sea imposible encontrar soluciones analíticas y exactas del sistema.

Una molécula, en general, es descrita correctamente como un sistema electrónico con interacciones de a pares. Esta descripción suele acompañarse por una serie de simplificaciones adicionales: la aproximación de Born-Oppenheimer, en la que los grados de libertad electrónicos y nucleares se separan, pues los núcleos son mucho más pesados que los electrones; la aproximación no relativista, dado que los efectos relativistas sólo empiezan a ser apreciables en átomos muy pesados; y la ausencia de campos externos, por ejemplo, campos magnéticos [4]. En este caso, el Hamiltoniano molecular puede expresarse como

$$\hat{H}_{\text{molecular}} = H_0 + \hat{T} + \hat{V} = H_0 + \sum_{ij} T_{ij} a_i^\dagger a_j + \frac{1}{4} \sum_{ijkl} V_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l, \quad (4.13)$$

donde  $H_0$  es un término constante que incluye la energía de repulsión nuclear;  $\hat{T}$  es un operador de 1-electrón, que incorpora las contribuciones de la energía cinética electrónica y atracción núcleo-electrón;  $\hat{V}$  es un operador de 2-electrones, que incluye la repulsión de Coulomb entre electrones; y donde  $T_{ij}$  y  $V_{ijkl}$  son las denominadas integrales mono- y bi-electrónicas, respectivamente, del sistema molecular.

Estudios recientes [37, 83, 98] mostraron que, en general, los subespacios de Hilbert con más baja precedencia permiten reproducir casi la totalidad de la energía de correlación de estados fundamentales, tal que la mayor contribución proviene del espacio de DOCI (precedencia nula). De acuerdo a esto, resulta de interés estudiar el Hamiltoniano molecular proyectado en el espacio de DOCI como

$$\hat{H}_{\text{molecular}}^{\text{DOCI}} = H_0 + 2 \sum_i T_{ii} n_i + \sum_{ij} V_{ijj} b_i^\dagger b_j + \sum_{i \neq j} (2V_{ijj} - V_{iij}) n_i n_j, \quad (4.14)$$

el cual constituye un caso particular del Hamiltoniano general (2.11) en el que

$$h_{ij}^{(1)} = \frac{H_0}{N} \delta_{ij} + 2 T_{ii} \delta_{ij} + V_{ijj}, \quad h_{ij}^{(2)} = 2 V_{ijj} - V_{iij}.$$

En nuestro trabajo, estudiamos la aplicación del HOM-DOCI en moléculas emblemáticas de HF (fluoruro de hidrógeno,  $L = 6$ ), H<sub>2</sub>O (agua,  $L = 7$ ), NH<sub>3</sub> (amoníaco,  $L = 8$ ) y CH<sub>4</sub> (metano,  $L = 9$ ), correspondientes a una secuencia isoelectrónica con un número  $N = 5$  de HCB. Las integrales mono- y bi-electrónicas se calcularon en una base mínima (STO-3G) que se encontraba optimizada, en relación a la energía del estado fundamental en el espacio de DOCI, para cada geometría molecular.

En la tabla 4.1 presentamos las energías determinadas mediante la aplicación del HOM-DOCI en las moléculas bajo estudio. Se utilizó un umbral de tolerancia  $\tau = 10^{-5}$ , referencia del estado fundamental vía v2RDM-DOCI y geometrías experimentales de equilibrio [99]. Cabe aclarar que la energía del estado fundamental del sHOM-DOCI se corresponde con la energía de la técnica v2RDM-DOCI, lo cual no implica que ésta deba ser idéntica a la energía exacta del estado fundamental.

La molécula de menor dimensión, correspondiente con el HF, tiene un total de  $K = 6$  estados. Para este sistema de baja dimensión, ambos métodos reproducen la totalidad del espectro, más allá de la propia referencia que, por construcción, ya es conocida. Pueden observarse excelentes resultados en la determinación de todas las energías estimadas por los métodos. Lo mismo ocurre con la molécula de H<sub>2</sub>O, de la que se presentan los primeros 8 estados excitados dentro del total de  $K = 21$  estados.

En cuanto a las moléculas de NH<sub>3</sub> y CH<sub>4</sub>, con un total de  $K = 56$  y  $K = 126$  estados, los métodos también presentan excelentes resultados en la parte baja del espectro. Ahora bien, estas dos moléculas presentan un resultado adicional interesante en cuanto a los métodos: la aparición de subespacios de estados altamente excitados que son muy bien representados por el sHOM-DOCI y aHOM-DOCI. Esto resulta muy evidente en el caso del CH<sub>4</sub>, en el que las energías de los estados  $|70\rangle$  a  $|73\rangle$  se encuentran muy bien



Tabla 4.1: Energías (Ha) correspondientes a una secuencia isoelectrónica de moléculas emblemáticas proyectadas en el espacio de DOCI. Se utilizó un umbral de tolerancia  $\tau = 10^{-5}$ , referencia vía v2RDM-DOCI y geometrías experimentales de equilibrio [99].

	HF ( $L = 6$ )			H <sub>2</sub> O ( $L = 7$ )		
	Exacta	sHOM	aHOM	Exacta	sHOM	aHOM
0)	-98.596591	-98.596594	-	-75.005939	-75.005942	-
1)	-97.273523	-97.273526	-97.273526	-73.672637	-73.672595	-73.672614
2)	-97.209715	-97.209718	-97.209718	-73.639731	-73.639704	-73.639700
3)	-96.935566	-96.935569	-96.935569	-73.319325	-73.319328	-73.319323
4)	-95.228870	-95.228874	-95.228874	-73.317339	-73.317340	-73.317342
5)	-42.936798	-42.936802	-42.936802	-72.923522	-72.923018	-72.923520
6)	-	-	-	-72.921510	-72.921477	-72.920852
7)	-	-	-	-72.126668	-72.126668	-72.126669
8)	-	-	-	-72.093117	-72.093086	-72.092857
	NH <sub>3</sub> ( $L = 8$ )			CH <sub>4</sub> ( $L = 9$ )		
	Exacta	sHOM	aHOM	Exacta	sHOM	aHOM
0)	-55.505870	-55.505872	-	-39.788476	-39.788478	-
1)	-53.754301	-53.754301	-53.754296	-38.011255	-38.011257	-38.011255
2)	-53.752159	-53.752161	-53.752159	-38.007910	-38.007912	-38.007912
3)	-53.750763	-53.750764	-53.750762	-38.007260	-38.007262	-38.007261
4)	-53.315532	-53.315499	-53.315441	-38.006986	-38.006988	-38.006987
5)	-53.315474	-53.315441	-53.315378	-37.386674	-37.386535	-37.386570
6)	-53.272917	-53.272909	-53.272701	-37.386579	-37.386491	-37.386293
7)	-53.256513	-53.256124	-53.256487	-37.385996	-37.385897	-37.385602
8)	-53.230214	-53.230208	-53.229728	-37.385603	-37.385429	-37.385519
34)	-49.739788	-	-	-35.566778	-	-
35)	-21.710715	-21.710477	-21.710477	-35.562638	-	-
36)	-21.709942	-21.709701	-21.709701	-35.562472	-	-
37)	-21.660195	-21.659422	-21.659423	-35.562345	-	-
38)	-20.132873	-	-	-35.531599	-	-
69)	-	-	-	-32.623124	-	-
70)	-	-	-	-14.949071	-14.948380	-14.948381
71)	-	-	-	-14.948841	-14.948148	-14.948149
72)	-	-	-	-14.948630	-14.947935	-14.947936
73)	-	-	-	-14.874929	-14.873236	-14.873236
74)	-	-	-	-13.399631	-	-

representadas por los métodos; mientras que, por debajo y por arriba de ese subconjunto, hay un rango importante de estados cercanos que no son representados por los métodos. Posiblemente esto se deba a que el estado  $|70\rangle$  se reproduce más fácilmente a partir de excitaciones simples desde una referencia fundamental. Observando con atención, puede verse que esto también se condice con un cambio abrupto en los valores de energía, tal que el estado  $|69\rangle$  tiene una energía exacta  $E = -32.623124$  Ha, mientras que su siguiente excitado  $|70\rangle$  pasa a tener una energía exacta  $E = -14.949071$  Ha. Esto es importante a fines de comprender que, estrictamente, los métodos reproducen más fielmente los estados correspondientes a las excitaciones más sencillas, lo que no siempre se corresponde con la parte más baja de un espectro. Luego, es posible que los métodos reproduzcan estados con muy alta energía de excitación pero que, aun así, sean muy sencillos en términos de la complejidad del propio operador de excitación.

Adicionalmente, estudiamos las energías producidas bajo una disociación molecular, como consecuencia del incremento simétrico en la distancia del enlace de cada hidrógeno con el átomo central, sin modificar los ángulos de enlace. En las figuras 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19 se presentan las curvas de energía potencial para el nHOM-DOCI, sHOM-DOCI y aHOM-DOCI. La elección del nHOM-DOCI se realiza a fines de enfatizar la importancia de la complejidad del operador de excitación en la determinación del espectro. Según se observa, salvo el caso del HF de la figura 4.16, la mayor parte de los primeros niveles excitados no se encuentran reproducidos por el nHOM-DOCI en esta disociación molecular. Ahora bien, según se observa en todos los casos, el efecto de la disociación se encuentra bien reproducido por el sHOM-DOCI y aHOM-DOCI. Ciertamente, como es esperable, los métodos presentan ciertas dificultades para reproducir los niveles excitados más altos. Aun así, en la parte baja del espectro, se obtiene un excelente rendimiento.

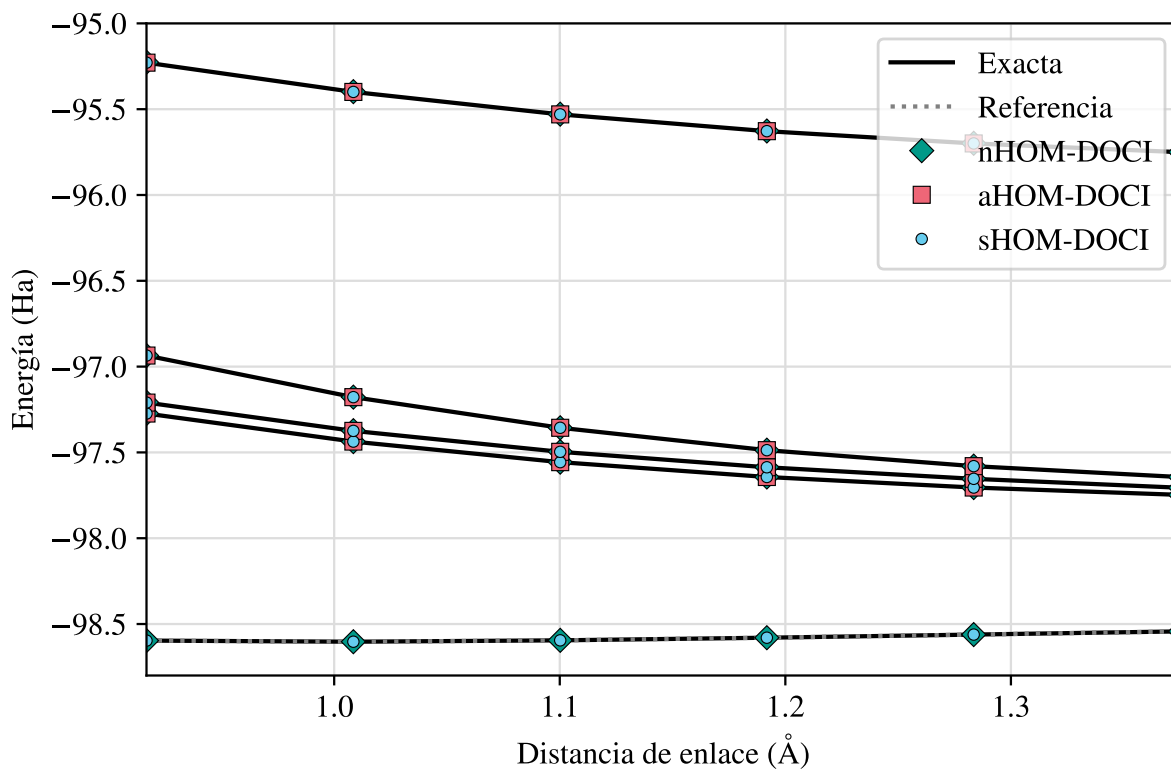


Figura 4.16: Energías de la molécula de HF ( $L = 6$ ) con referencia vía v2RDM-DOCI.

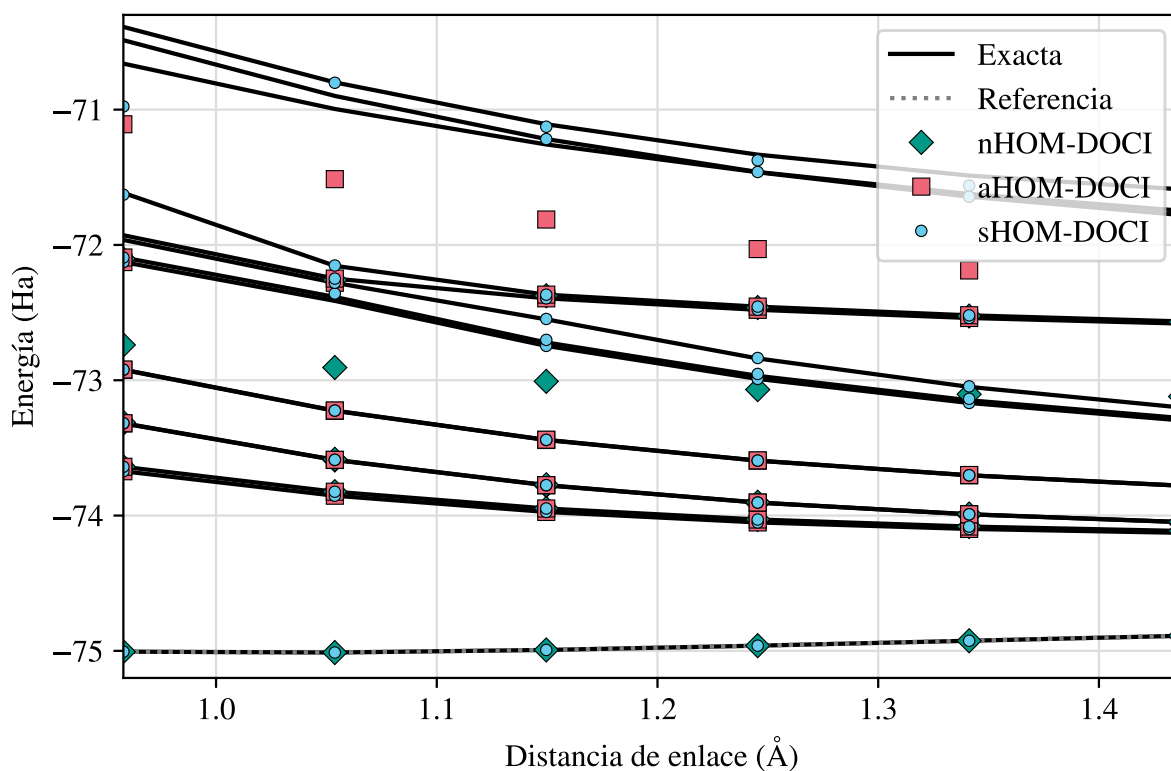


Figura 4.17: Energías de la molécula de H<sub>2</sub>O ( $L = 7$ ) con referencia vía v2RDM-DOCI.

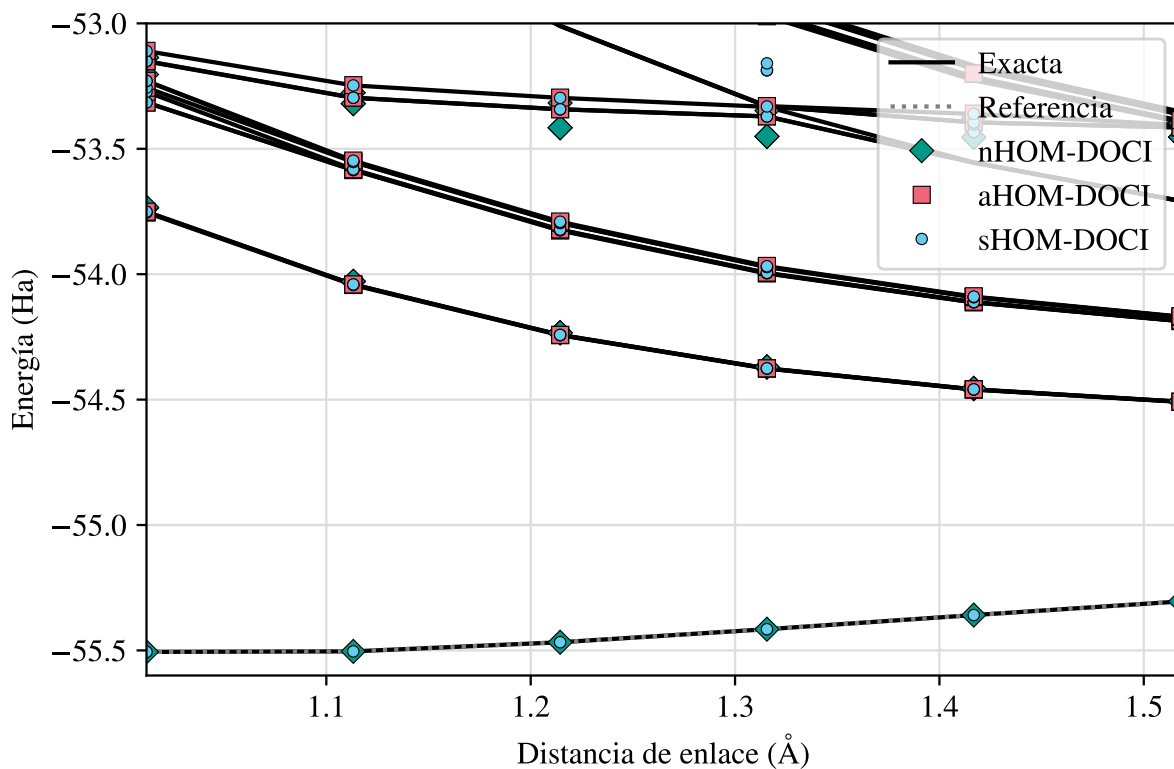


Figura 4.18: Energías de la molécula de NH<sub>3</sub> ( $L = 8$ ) con referencia vía v2RDM-DOCI.

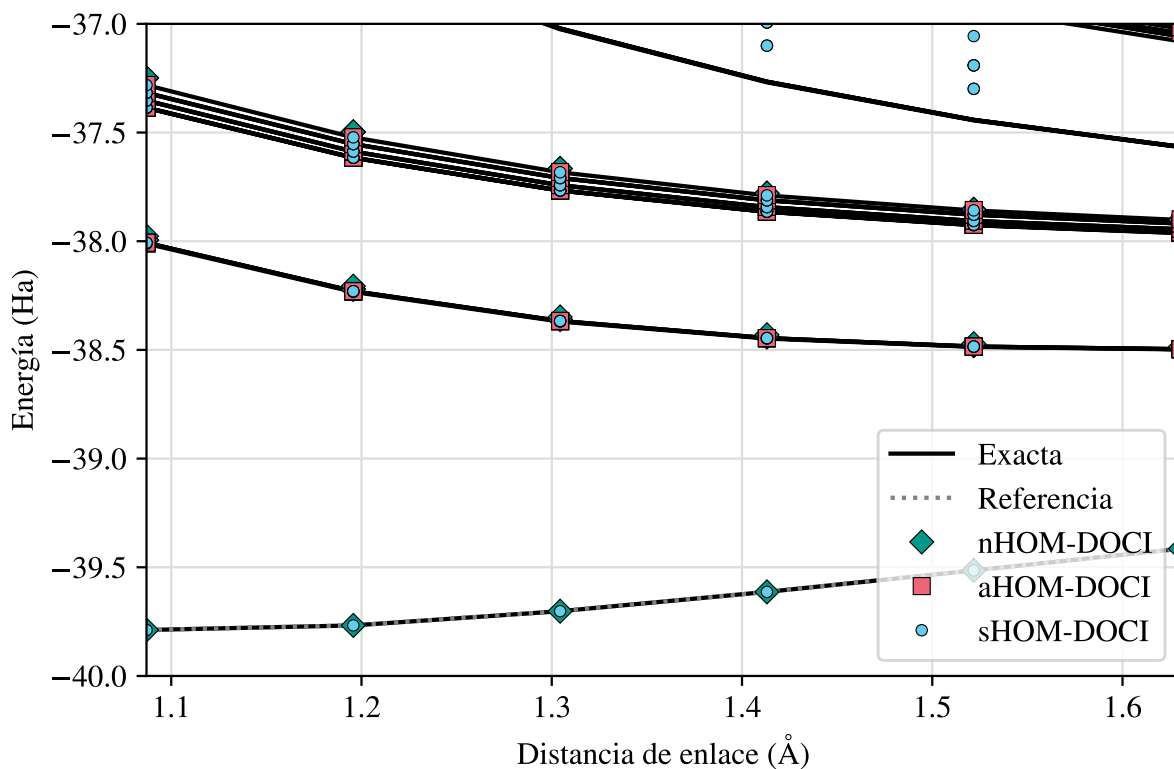


Figura 4.19: Energías de la molécula de CH<sub>4</sub> ( $L = 9$ ) con referencia vía v2RDM-DOCI.

## 5. Conclusión

La principal motivación de esta tesis es el problema cuántico de muchos cuerpos. El desafío general ha sido capturar información relevante del problema mediante el desarrollo, implementación y aplicación de métodos aproximados. Nuestro trabajo de investigación abordó este problema sobre la base de tres paradigmas teóricos: las matrices de densidad reducida (RDM), la interacción de configuraciones doblemente ocupadas (DOCI) y el método de las ecuaciones de movimiento (EOM). Las RDM son representaciones compactas de los estados del problema que preservan información reducida de éstos. El espacio de DOCI es un subespacio simplificado del problema que conserva propiedades características. El método de las EOM reformula el problema primigenio en términos de aproximaciones basadas en operadores de excitación y estados de referencia. La amalgamación de estos tres paradigmas proveyeron la base de nuestro trabajo de investigación.

La estratégica línea de trabajo adoptada nos permitió desarrollar nuevos métodos de EOM basados en RDM y el espacio de DOCI. Puntualmente, desarrollamos dos métodos originales que denominamos la aproximación de fases al azar en el espacio de DOCI (RPA-DOCI) y el método del operador hermítico en el espacio de DOCI (HOM-DOCI). En el caso del HOM-DOCI, estudiamos tres variantes del mismo (nHOM-DOCI, sHOM-DOCI y aHOM-DOCI) basadas en consideraciones de simetría. La RPA-DOCI y el HOM-DOCI se construyen en términos de operadores de excitación de 1-cuerpo bajo distintos supuestos. En el caso de la RPA-DOCI, el operador de excitación debe satisfacer una condición de aniquilación sobre el estado de referencia elegido. Esta condición limita severamente el rendimiento de la RPA-DOCI ya que, en general, no se satisface. En cambio, el HOM-DOCI propone operadores de excitación hermíticos que prescinden totalmente de la condición de aniquilación.

En base a los métodos que desarrollamos, elaboramos una implementación computacional que permite la aplicación de los métodos en distintos sistemas (modelos). La

utilización de esta implementación sólo requiere los parámetros de un sistema Hamiltoniano y las RDM (exactas o aproximadas) de algún estado de referencia (fundamental o excitado). De este modo, la implementación construye y resuelve un problema de autovalores generalizado que provee como solución el conjunto de energías de excitación y operadores de excitación. A su vez, los operadores de excitación permiten determinar los estados excitados del sistema o, como mínimo, RDM de los estados excitados. Ciertamente, la implementación trajo aparejada una dificultad técnica asociada con la resolución numérica estable del problema de autovalores generalizado. Esto se tradujo en la necesidad de incluir, como parte de la implementación, la proyección del problema de autovalores generalizado en un subespacio óptimo. Asimismo, realizamos una caracterización general de la implementación de los métodos en un sistema sencillo. En simultáneo, establecimos una metodología de análisis de los resultados, a partir de la definición de estadísticos que caractericen la exactitud y rendimiento global de los métodos, en términos de la distribución muestral de energías de excitación y completitud del espacio de estados generados.

Finalmente, aplicamos los métodos en una selección de modelos de interés físico. Por una parte, consideramos el modelo de Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS) reducido y el modelo de Richardson, Gaudin, y Kitaev (RGK), ambos pertenecientes a la familia de modelos integrables de Richardson-Gaudin (RG). En los dos modelos seleccionados, el Hamiltoniano del sistema se expresa únicamente a través de operadores de 1-cuerpo. Determinamos un excelente rendimiento del HOM-DOCI y la RPA-DOCI en la resolución del espectro de excitaciones. Asimismo, en el caso del HOM-DOCI, fue ampliamente satisfactoria la completitud del espacio de estados generados.

Por otra parte, consideramos redes de espines basadas en el modelo de Heisenberg XXZ y el modelo de Inozemtsev, ambos expresados a través de un Hamiltoniano con operadores de 1-cuerpo y, además, de 2-cuerpos. En estos dos casos, sólo consideramos el HOM-DOCI, ya que no logramos una resolución estable por parte de RPA-DOCI. El rendimiento global del HOM-DOCI fue ampliamente satisfactorio en ambos modelos. Pese a esto, se observaron discrepancias puntuales entre la variante simétrica (sHOM-DOCI) y antisimétrica (aHOM-DOCI). En particular, en la parte baja del espectro, se observó que sHOM-DOCI producía más estados que aHOM-DOCI, aunque ciertos de esos estados excedentes eran inexactos. No sólo eso, sino que se observó una alternancia entre estados que sí explicaba el aHOM-DOCI pero no el sHOM-DOCI, y viceversa. Esto pone la evidencia de la complementariedad de ambas variantes del HOM-DOCI. Respecto a la imposibilidad de resolución por parte de la RPA-DOCI, nuestra hipótesis radica en la dificultad de satisfacer la condición de aniquilación en estos sistemas.

Por último, consideramos una secuencia isoelectrónica de moléculas emblemáticas (HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> y CH<sub>4</sub>) cuyo Hamiltoniano se encontraba proyectado en el espacio de DOCI.

La aplicación del HOM-DOCI produjo excelentes resultados y explicó correctamente la disociación molecular en la parte baja del espectro de excitación. Asimismo, observamos que el método reproducía con importante exactitud un pequeño subconjunto de estados altamente excitados. Esto permite concluir que, estrictamente, la exactitud del método no se refleja obligadamente en los estados con menor energía de excitación, sino en aquellos estados excitados que son correctamente explicados por el operador de excitación aplicado a la referencia.

Los resultados plasmados en esta tesis nos han permitido formular una serie de nuevas perspectivas. Desde el punto de vista teórico, resulta de interés la posibilidad de establecer otras formas para el operador de excitación que permitan simplificar los supuestos. Al igual que un operador de excitación hermítico permite prescindir la condición de aniquilación, tal vez existan otras formas de operadores que, por ejemplo, simplifiquen aun más la dimensión del problema asociado o bien las condiciones de proyección necesarias para una resolución numérica estable. En este sentido, desde una perspectiva más práctica, también resulta de interés desarrollar nuevamente los métodos en términos de operadores de excitación de dos o más cuerpos. Esta inclusión seguramente permita explicar con mayor fidelidad los estados del sistema, aunque es importante comprender que esta inclusión también implica un incremento importante en la dimensión del problema asociado, como así también la incorporación de RDM de mayor orden que pueden ser más difíciles de determinar. Finalmente, desde una perspectiva de índole exploratoria, los métodos desarrollados también pueden implementarse en base a otras formas de referencia aproximada o aplicarse en modelos no explorados en este trabajo.

Esta tesis acompaña la motivación y el desafío del problema de muchos cuerpos que, aun si fuera irresoluble en forma exacta, es el paradigma central del universo de fenómenos colectivos que emergen en la naturaleza.

# A. Apéndices

## A.1. Formalismo de segunda cuantización

El formalismo de segunda cuantización permite abordar el álgebra de los problemas de muchos cuerpos en forma sustancialmente más sencilla. Este apéndice es una síntesis mínima del formalismo que se puede encontrar más detallado en la literatura [100].

Definimos el *estado vacío*, o simplemente *vacío*, como el estado abstracto de un sistema que no contiene partículas, y lo notamos como  $|\text{vac}\rangle$ . El vacío tiene norma uno y es ortogonal a cualquier otro estado  $|\psi\rangle$ , es decir que  $\langle \text{vac} | \text{vac} \rangle = 1$  y  $\langle \psi | \text{vac} \rangle = 0$ .

Un estado puede ser ocupado o desocupado de partículas mediante un *operador de creación* ( $a^\dagger$ ) o un *operador de aniquilación* ( $a$ ). Dado un estado  $|k\rangle$  de 1-partícula, aplicar  $a_k^\dagger$  al  $|\text{vac}\rangle$  crea una partícula en  $|k\rangle$ , es decir que  $|k\rangle = a_k^\dagger |\text{vac}\rangle$ ; en forma recíproca, aplicar  $a_k$  al  $|k\rangle$  aniquila una partícula, tal que  $|\text{vac}\rangle = a_k |k\rangle$ . Además, se cumple siempre que  $a_k |\text{vac}\rangle = 0$ , dado que no es posible aniquilar una partícula en un estado vacío.

La extensión a un sistema de  $N$ -cuerpos es análoga: un estado  $|k \dots l\rangle$  de  $N$ -partículas puede crearse a partir del vacío como  $|k \dots l\rangle = a_k^\dagger \dots a_l^\dagger |\text{vac}\rangle$  o aniquilarse en el vacío como  $|\text{vac}\rangle = a_l \dots a_k |k \dots l\rangle$ . Esta extensión también puede realizarse en una *representación de número de partículas* como  $|n_1, \dots, n_i, \dots, n_L\rangle$ , donde  $n_i$  es el *número de partículas* en el estado  $|i\rangle$  de 1-partícula y  $L$  es el número de estados de 1-partícula.

Los operadores de  $p$ -cuerpos, dentro del formalismo de segunda cuantización, pueden definirse en términos de los operadores de creación y aniquilación como

$$\hat{\mathcal{A}}_p = \sum_{\substack{i_1 \dots i_p \\ j_1 \dots j_p}} A_{i_1 \dots i_p j_1 \dots j_p} a_{i_1}^\dagger \dots a_{i_p}^\dagger a_{j_p} \dots a_{j_1}, \quad (\text{A.1})$$



tales que  $A_{i_1 \dots i_p j_1 \dots j_p} = \langle i_1 \dots i_p | \hat{\mathcal{A}}_p | j_1 \dots j_p \rangle$ . Como ejemplo, el operador de 1-cuerpo correspondiente al número total de partículas es  $\hat{\mathcal{N}} = \sum_{i=1}^N n_i$  con  $n_i = a_i^\dagger a_i$ .

El cálculo de valores esperados de operadores puede simplificarse haciendo uso de las *matrices de densidad reducida* (RDM, o *reduced density matrices*). Definimos la matriz de densidad reducida de orden  $p$  ( $p$ -RDM) de un estado  $|\psi\rangle$  como

$$\Gamma_{i_1 \dots i_p j_1 \dots j_p} = \langle \psi | a_{i_1}^\dagger \dots a_{i_p}^\dagger a_{j_p} \dots a_{j_1} | \psi \rangle . \quad (\text{A.2})$$

En el caso de un sistema fermiónico, surge una restricción debida al principio de exclusión de Pauli: no pueden existir dos fermiones en el mismo estado cuántico. Esto implica que, a lo sumo, dos electrones de diferente espín puedan ocupar el mismo estado espacial de 1-partícula. En el lenguaje de segunda cuantización, esto establece una restricción en la acción de los operadores de creación y aniquilación dada por las siguientes relaciones de anticonmutación  $\{\cdot, \cdot\}$  para fermiones:

$$\{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad \{a_i, a_j\} = \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0. \quad (\text{A.3})$$

En el caso de un sistema bosónico, las funciones de onda tienen naturaleza simétrica respecto al intercambio de partículas. En consecuencia, la acción de los operadores de creación y aniquilación está sujeta a las relaciones de conmutación  $[\cdot, \cdot]$  para bosones:

$$[\tilde{b}_i, \tilde{b}_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad [\tilde{b}_i, \tilde{b}_j] = [\tilde{b}_i^\dagger, \tilde{b}_j^\dagger] = 0. \quad (\text{A.4})$$

## A.2. Técnica variacional de matrices de densidad reducida de segundo orden

La técnica *variacional de 2-RDM en el espacio de DOCI* (v2RDM-DOCI) [47] nos permitió determinar las RDM aproximadas del estado fundamental para su utilización como referencia de los métodos que desarrollamos. Este apéndice es una referencia sintética basada en artículos publicados [83, 101].

Las 2-RDM proporcionan la información necesaria para el cálculo de los observables físicos más relevantes. Por ejemplo, en el caso de un Hamiltoniano general dado por

$$\hat{H} = \sum_{ij} h_{ij}^{(1)} b_i^\dagger b_j + \sum_{ij} h_{ij}^{(2)} n_i n_j,$$

la energía del estado fundamental  $|\psi\rangle$  puede determinarse en términos de la 2-RDM como

$$E_\psi = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{ij} \left[ h_{ij}^{(1)} \Pi_{ij} + h_{ij}^{(2)} \Pi^{ij} \right].$$

En el esquema variacional, los elementos  $\Pi_{ij}$  y  $\Pi^{ij}$  de la 2-RDM son los parámetros del procedimiento de minimización de la energía. Este procedimiento requiere la imposición de condiciones de  $N$ -representabilidad [68, 102], conjunto de condiciones que debe satisfacer una RDM para garantizar que la misma provenga de una función de onda (o matriz de densidad) y que, por lo tanto, tenga sentido físico.

En el caso de la 2-RDM, esta matriz debe ser hermítica, antisimétrica frente al intercambio de índices correspondientes a operadores fermiónicos y cumplir condiciones de traza y consistencia. Adicionalmente, es necesario que se satisfagan ciertas condiciones de  $p$ -positividad [103], lo que se traduce en la exigencia de positividad semidefinida sobre matrices de orden  $p \geq 2$ , dependientes de RDM de segundo orden o superior. En el campo de la química cuántica, las condiciones de 2-positividad han proporcionado resultados satisfactorios en estados fundamentales de sistemas moleculares con geometrías en equilibrio pero, en otros casos, presentan severas limitaciones. En consecuencia, las condiciones de  $N$ -representabilidad se han extendido incluyendo condiciones de 3-positividad y 4-positividad [103-105]. Aunque estas condiciones han permitido alcanzar resultados más exactos, el tratamiento original se limita a la descripción de estados fundamentales. De igual forma, en los campos de la física de materia condensada y nuclear [33, 35], la descripción correcta de sistemas fuertemente correlacionados [106] exige satisfacer estas condiciones de 3-positividad y 4-positividad.

A continuación, se resumen las RDM y condiciones de 2-, 3- y 4-positividad que se impusieron en la utilización de la técnica v2RDM-DOCI en el contexto de esta tesis.

Los elementos de las 2-, 3- y 4-RDM puede clasificarse según los números de precedencia de sus cadenas de creación o aniquilación [47]. En el caso de los elementos de la 2-RDM, se obtienen componentes de precedencia 0 y 2 dados por

$$\Pi_{ij} = \langle \psi | b_i^\dagger b_j | \psi \rangle, \quad \Pi^{ij} = \langle \psi | n_i n_j | \psi \rangle, \quad \forall i \neq j,$$

tales que, si  $i = j$ , se recupera la 1-RDM dada por  $\Pi^i = \langle \psi | n_i | \psi \rangle$ . Del mismo modo, los elementos de la 3-RDM se separan en componentes de precedencia 1 y 3 como

$$\begin{aligned} \Pi_{jk}^i &= \langle \psi | b_j^\dagger n_i b_k | \psi \rangle = \Pi_{kj}^i, \quad \forall i \neq j, k, \\ \Pi^{ijk} &= \langle \psi | n_i n_j n_k | \psi \rangle, \quad \forall i \neq j \neq k. \end{aligned}$$

Por último, la 4-RDM se separa en componentes de precedencia 0, 2 y 4 como

$$\begin{aligned}\Pi_{ijkl} &= \langle \psi | b_i^\dagger b_j^\dagger b_l b_k | \psi \rangle, \quad \forall i \neq j \neq k \neq l, \\ \Pi_{kl}^{ij} &= \langle \psi | b_k^\dagger n_i n_j b_l | \psi \rangle, \quad \forall i \neq j \neq k \neq l, \\ \Pi^{ijkl} &= \langle \psi | n_i n_j n_k n_l | \psi \rangle, \quad \forall i \neq j \neq k \neq l.\end{aligned}$$

Las RDM deben satisfacer, a priori, las siguientes condiciones de normalización, contracción y consistencia

$$\begin{aligned}\sum_i \Pi_{ii} &= \sum_i \Pi^{ii} = N, \\ \sum_j \Pi^{ij} &= N \Pi_{ii}, \\ \Pi^i &= \frac{1}{N-1} \left( \sum_{j<i} \Pi_{ii}^j + \sum_{i>j} \Pi_{jj}^i \right), \quad \forall i, \\ \Pi_{ij} &= \frac{1}{N-1} \sum_{k \neq ij} \Pi_{ij}^k, \quad \forall i < j, \\ \Pi^{ij} &= \Pi^{iij} = \Pi_{jj}^i = \Pi_{ii}^j, \\ \Pi_{jj}^i &= \frac{1}{N-2} \sum_{k \neq ij} \Pi^{ijk}, \quad \forall i < j, \\ \sum_{j \neq il} \Pi_{kl}^{ij} &= (N-2) \Pi_{kl}^i, \\ \sum_{i \neq jkl} \Pi^{ijkl} &= (N-3) \Pi^{jkl}, \\ \Pi_{ikkj} &= \Pi_{ij}^k \quad \Pi_{ijij} = \Pi^{ij}, \\ \Pi_{kk}^{ij} &= \Pi^{ijk} \quad \Pi^{ijkk} = \Pi^{ijk},\end{aligned}$$

donde  $N$  es el número de HCB del sistema.

A continuación, se detalla el conjunto de condiciones de 2-positividad (2- $\mathcal{P}$ , 2- $\mathcal{Q}$ , 2- $\mathcal{G}$ ), 3-positividad (3- $\mathcal{P}$ , 3- $\mathcal{Q}$ , 3- $\mathcal{E}$ , 3- $\mathcal{F}$ ) y 4-positividad (4- $\mathcal{P}$ , 4- $\mathcal{Q}$ , 4- $\mathcal{E}$ , 4- $\mathcal{F}$ , 4- $\mathcal{G}$ ) en términos de las componentes de precedencia de las 2-, 3- y 4-RDM en el espacio de DOCI.

La condición 2- $\mathcal{P}$  es

$$\Pi_{ij} \succeq 0, \quad \Pi^{ij} \geq 0, \quad \forall i < j,$$

donde  $\succeq$  simboliza que la RDM asociada es semidefinida positiva.

La condición 2- $\mathcal{Q}$  es

$$\Pi_{ij} + \delta_{ij}(1 - 2\Pi^i) \succeq 0, \quad \Pi^{ij} + 1 - \Pi^i - \Pi^j \geq 0, \quad \forall i < j.$$

La condición 2- $\mathcal{G}$  es

$$\begin{aligned} & \Pi^{ij} \succeq 0, \\ & \begin{bmatrix} \Pi^a - \Pi^{ab} & -\Pi_{ab} \\ -\Pi_{ba} & \Pi^b - \Pi^{ab} \end{bmatrix} \succeq 0, \quad \forall a < b. \end{aligned}$$

La condición 3- $\mathcal{P}$  es

$$\Pi^{ijk} \geq 0, \quad \forall i < j < k, \quad \Pi_{ij}^a \succeq 0, \quad \forall a. \quad (\text{A.9})$$

La condición 3- $\mathcal{Q}$  es

$$\begin{aligned} 1 - \Pi^i - \Pi^j - \Pi^k + \Pi^{ij} + \Pi^{jk} + \Pi^{ki} - \Pi^{ijk} &\geq 0, \quad \forall i < j < k, \\ -\Pi_{ij}^a + \Pi_{ji} + \delta_{ij}(1 - 2\Pi^i - \Pi^a + 2\Pi^{ia}) &\succeq 0, \quad \forall ij \neq a. \end{aligned}$$

La condición 3- $\mathcal{E}$  es

$$\begin{bmatrix} \Pi^{ab} - \Pi^{abc} & \Pi_{bc}^a & \Pi_{ac}^b \\ \Pi_{bc}^a & \Pi^{ac} - \Pi^{abc} & \Pi_{ab}^c \\ \Pi_{ac}^b & \Pi_{ab}^c & \Pi^{bc} - \Pi^{abc} \end{bmatrix} \succeq 0, \quad \forall a < b < c,$$

$$\begin{bmatrix} \Pi^{aij} + \delta_{ij}\Pi^{ai} & \Pi_{aj}^i & \Pi^{ia} \\ \Pi_{ai}^j & \Pi_{ij} - \Pi_{ij}^a & \Pi_{ia} \\ \Pi^{ai} & \Pi_{ai} & \Pi^a \end{bmatrix} \succeq 0, \quad \forall a, ij \neq a.$$

La condición 3- $\mathcal{F}$  es

$$\begin{bmatrix} \Pi^a - \Pi^{ab} - \Pi^{ac} + \Pi^{abc} & \Pi_{ac} - \Pi_{ac}^b & \Pi_{ab} - \Pi_{ab}^c \\ \Pi_{ac} - \Pi_{ac}^b & \Pi^c - \Pi^{bc} - \Pi^{ac} + \Pi^{abc} & \Pi_{bc} - \Pi_{bc}^a \\ \Pi_{ab} - \Pi_{ab}^c & \Pi_{bc} - \Pi_{bc}^a & \Pi^b - \Pi^{ab} - \Pi^{bc} + \Pi^{abc} \end{bmatrix} \succeq 0, \quad \forall a < b < c,$$

$$\begin{bmatrix} -\Pi^{aij} + \delta_{ij}(\Pi^i - \Pi^{ai}) + \Pi^{ij} & -\Pi_{aj}^i - \delta_{ij}\Pi_{ia} & \Pi^i - \Pi^{ia} \\ -\Pi_{aj}^i - \delta_{ij}\Pi_{ia} & \Pi_{ij}^a + \delta_{ij}(\Pi^a - 2\Pi^{ia}) & -\Pi_{ia} \\ \Pi^i - \Pi^{ai} & -\Pi_{ai} & 1 - \Pi^a \end{bmatrix} \succeq 0, \quad \forall a, ij \neq a.$$

La condición 4- $\mathcal{P}$  es

$$\begin{aligned}\Pi^{ijkl} &\geq 0, \quad \forall i < j < k < l, \\ \Pi_{ij}^{ab} &\succeq 0, \quad \forall a < b, i, j, \\ \Pi_{ijkl} &\succeq 0, \quad \forall i < j, k < l \text{ con \u00edndices } ij \text{ y } kl.\end{aligned}$$

La condici\u00f3n 4- $\mathcal{Q}$  es

$$\begin{aligned}1 - \Pi^i - \Pi^j - \Pi^k - \Pi^l + \Pi^{ij} + \Pi^{ik} + \Pi^{il} + \Pi^{jk} + \Pi^{jl} + \Pi^{kl} \\ - \Pi^{jkl} - \Pi^{ikl} - \Pi^{ijl} - \Pi^{ijk} + \Pi^{ijkl} \geq 0, \quad \forall i < j < k < l,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Pi_{ij} - \Pi_{ij}^a - \Pi_{ij}^b + \Pi_{ij}^{ab} + \delta_{ij} (1 - \Pi^a - \Pi^b - 2\Pi^i + \Pi^{ab} + 2\Pi^{ia} + 2\Pi^{ib} - 2\Pi^{iab}) \succeq 0, \\ \forall a, b, i \neq a, b, j \neq a, b,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Pi_{ijkl} + \delta_{ik} (\Pi_{lj} - 2\Pi_{lj}^i) + \delta_{jk} (\Pi_{li} - 2\Pi_{li}^j) + \delta_{il} (\Pi_{kj} - 2\Pi_{kj}^i) + \delta_{jl} (\Pi_{ki} - 2\Pi_{ki}^j) \\ + \delta_{ik}\delta_{jl} (1 - 2\Pi^i - 2\Pi^j + 4\Pi^{ij}) \succeq 0, \quad \forall i, j, k, l \text{ con \u00edndices } ij \text{ y } kl.\end{aligned}$$

La condici\u00f3n 4- $\mathcal{E}$  es

$$\begin{bmatrix} \Pi^{abc} - \Pi^{abcd} & \Pi_{ad}^{bc} & \Pi_{bd}^{ac} & \Pi_{cd}^{ab} \\ \Pi_{ad}^{bc} & \Pi^{bcd} - \Pi^{abcd} & \Pi_{ab}^{cd} & \Pi_{ac}^{bd} \\ \Pi_{bd}^{ac} & \Pi_{ab}^{cd} & \Pi^{cda} - \Pi^{abcd} & \Pi_{bc}^{ad} \\ \Pi_{cd}^{ab} & \Pi_{ac}^{bd} & \Pi_{bc}^{ad} & \Pi^{dab} - \Pi^{abcd} \end{bmatrix} \succeq 0, \quad \forall a < b < c, d \neq abc,$$

$$\begin{bmatrix} \Pi^{ijab} & \Pi_{jb}^{ia} & \Pi_{aj}^{ib} \\ \Pi_{ib}^{ja} & \Pi_{ij}^a - \Pi_{ij}^{ab} & \Pi_{iajb} \\ \Pi_{ia}^{jb} & \Pi_{ibja} & \Pi_{ij}^b - \Pi_{ij}^{ab} \end{bmatrix} \succeq 0, \quad \forall ij \neq ab.$$

La condición 4- $\mathcal{F}$  es

$$\begin{bmatrix} [a] & \Pi_{ab} - \Pi_{ab}^c - \Pi_{ab}^d + \Pi_{ab}^{cd} & \Pi_{ac} - \Pi_{ac}^b - \Pi_{ac}^d + \Pi_{ac}^{bd} & \Pi_{ad} - \Pi_{ad}^b - \Pi_{ad}^c + \Pi_{ad}^{bc} \\ \dots & [b] & \Pi_{bc} - \Pi_{bc}^a - \Pi_{bc}^d + \Pi_{bc}^{ad} & \Pi_{bd} - \Pi_{bd}^a - \Pi_{bd}^c + \Pi_{bd}^{ac} \\ \dots & \dots & [c] & \Pi_{cd} - \Pi_{cd}^a - \Pi_{cd}^b + \Pi_{cd}^{ab} \\ \dots & \dots & \dots & [d] \end{bmatrix} \succeq 0,$$

$$\begin{bmatrix} \Pi^{ij} - \Pi^{ija} - \Pi^{ijb} + \Pi^{ijab} & \Pi_{ja}^i - \Pi_{ja}^{ib} + \delta_{ij} (\Pi_{ia} - \Pi_{ia}^b) & a_1 \\ \Pi_{ia}^j - \Pi_{ia}^{jb} + \delta_{ij} (\Pi_{ja} - \Pi_{ja}^b) & \Pi_{ij}^a - \Pi_{ij}^{ab} + \delta_{ij} (\Pi^a - \Pi^{ab} - 2\Pi^{ia} + 2\Pi^{iab}) & a_2 \\ \Pi_{ib}^j - \Pi_{ib}^{ja} + \delta_{ij} (\Pi_{jb} - \Pi_{jb}^a) & \Pi_{ajib} + \delta_{ij} (\Pi_{ab} - 2\Pi_{ab}^i) & a_3 \end{bmatrix} \succeq 0,$$

$$[a] = \Pi^a - \Pi^{ab} - \Pi^{ac} - \Pi^{ad} + \Pi^{abc} + \Pi^{abd} + \Pi^{acd} - \Pi^{abcd}, \quad (a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d)$$

$$a_1 = \Pi_{jb}^i - \Pi_{jb}^{ia} + \delta_{ij} (\Pi_{ib} - \Pi_{ib}^a),$$

$$a_2 = \Pi_{ajib} + \delta_{ij} (\Pi_{ab} - 2\Pi_{ab}^i),$$

$$a_3 = \Pi_{ij}^b - \Pi_{ij}^{ab} + \delta_{ij} (\Pi^b - \Pi^{ab} - 2\Pi^{ib} + 2\Pi^{iab}).$$

La condición 4- $\mathcal{G}$  es

$$\begin{bmatrix} [ab] & \Pi_{bd}^a - \Pi_{bd}^{ac} & \Pi_{ad}^b - \Pi_{ad}^{bc} & \Pi_{bc}^a - \Pi_{bc}^{ad} & \Pi_{ac}^b - \Pi_{ac}^{bd} & \Pi_{abcd} \\ \Pi_{bd}^a - \Pi_{bd}^{ac} & [ad] & \Pi_{ab}^d - \Pi_{ab}^{cd} & \Pi_{cd}^a - \Pi_{cd}^{ab} & \Pi_{adbc} & \Pi_{ac}^d - \Pi_{ac}^{bd} \\ \Pi_{ad}^b - \Pi_{ad}^{bc} & \Pi_{ab}^d - \Pi_{ab}^{cd} & [bd] & \Pi_{bdac} & \Pi_{cd}^b - \Pi_{cd}^{ab} & \Pi_{bc}^d - \Pi_{bc}^{ad} \\ \Pi_{bc}^a - \Pi_{bc}^{ad} & \Pi_{cd}^a - \Pi_{cd}^{ab} & \Pi_{acbd} & [ac] & \Pi_{ab}^c - \Pi_{ab}^{cd} & \Pi_{ad}^c - \Pi_{ad}^{bc} \\ \Pi_{ac}^b - \Pi_{ac}^{bd} & \Pi_{bcad} & \Pi_{cd}^b - \Pi_{cd}^{ab} & \Pi_{ab}^c - \Pi_{ab}^{cd} & [bc] & \Pi_{bd}^c - \Pi_{bd}^{ac} \\ \Pi_{cdab} & \Pi_{ac}^d - \Pi_{ac}^{bd} & \Pi_{bc}^d - \Pi_{bc}^{ad} & \Pi_{ad}^c - \Pi_{ad}^{bc} & \Pi_{bd}^c - \Pi_{bd}^{ac} & [cd] \end{bmatrix} \succeq 0,$$

$$\begin{bmatrix} \Pi^{ijb} - \Pi^{ijab} & \Pi_{ab}^{ij} & \Pi_{ja}^{ib} + \delta_{ij} \Pi_{aj}^b & \Pi_{jb}^i - \Pi_{jb}^{ia} \\ \Pi_{ab}^{ij} & \Pi^{ija} - \Pi^{ijab} & \Pi_{jb}^{ia} + \delta_{ij} \Pi_{bj}^a & \Pi_{ja}^i - \Pi_{ja}^{ib} \\ \Pi_{ia}^{jb} + \delta_{ij} \Pi_{aj}^b & \Pi_{ib}^{aj} + \delta_{ij} \Pi_{bj}^a & \Pi_{ij}^{ab} + \delta_{ij} (\Pi^{ab} - 2\Pi^{iab}) & \Pi_{abij} \\ \Pi_{ib}^j - \Pi_{ib}^{ja} & \Pi_{ia}^j - \Pi_{ia}^{jb} & \Pi_{ijba} & \Pi_{ij} - \Pi_{ij}^a - \Pi_{ij}^b + \Pi_{ij}^{ab} \end{bmatrix} \succeq 0,$$

$$\begin{bmatrix} \Pi_{iljk} + \delta_{jl} (\Pi_{ik} - 2\Pi_{ik}^j) & \Pi_{ij}^{kl} + \delta_{jk} \Pi_{ij}^l + \delta_{jl} \Pi_{ij}^k & \Pi_{ij}^k + \delta_{jk} \Pi_{ij}^l \\ \Pi_{kl}^{ij} + \delta_{il} \Pi_{kl}^j + \delta_{jl} \Pi_{kl}^i & \Pi^{ijkl} & \Pi^{ijk} \\ \Pi_{kl}^i + \delta_{il} \Pi_{kl}^j & \Pi^{ikl} & \Pi^{ik} \end{bmatrix} \succeq 0,$$

$$[ab] = \Pi^{ab} - \Pi^{abc} - \Pi^{abd} + \Pi^{abcd}, \quad [bc] = \Pi^{bc} - \Pi^{abc} - \Pi^{bcd} + \Pi^{abcd}.$$

### A.3. Código fuente de la implementación

En este apéndice se incluye la parte principal del código fuente que elaboramos para la implementación computacional del HOM-DOCI y RPA-DOCI. Utilizamos el lenguaje de programación Python 3.9.12, así como las bibliotecas NumPy 1.21.5, Numba 0.55.1, SciPy 1.7.3 y pyExact 2020-09-21 [70].

```
import numpy as np
from numba import njit, prange, float64, int32
import scipy.linalg as lin
from pyexact.bitwise_funcs import generate_states
from pyexact.expected_hb import fcompute_2PijAmp

def solveHOM(L, W, Y, P2, P3, P4, R4, D2, basis = 'homn', threshold = 1e-14,
            save_eigvecs = False):
    """Compute the HOM-DOCI for a simple excitation operator

    Arguments:
        L -- the number of 1-particle states
        W -- the Hamiltonian coefficients corresponding to  $H \sim W_{ij} b^{\dagger}_i b_j$ 
        Y -- the Hamiltonian coefficients corresponding to  $H \sim Y_{ij} n_i n_j$ 
        P2, P3, P4, R4, D2 -- the RDM required
        basis -- the structure of the excitation operator Q, such that
            homp is  $Q \sim b^{\dagger}_i b_j$  (complex constant)
            homs is  $Q \sim b^{\dagger}_i b_j + b^{\dagger}_i b_j$ 
            homa is  $Q \sim b^{\dagger}_i b_j - b^{\dagger}_i b_j$ 
            homn is  $Q \sim n_i$ 
        threshold -- the minimum eigenvalue of the RHS of the equation (B)
        save_eigvecs -- whether to save or not save the q-vectors
    """

    A = buildMatrixA(L, W, Y, P2, P3, P4, R4)
    B = buildMatrixB(L, P2, P3, P4)

    if basis == 'homp':
        LHS, RHS = buildSystemHOMP(A, B, L)
    elif basis == 'homs':
        LHS, RHS = buildSystemHOMS(A, B, L)
    elif basis == 'homa':
        LHS, RHS = buildSystemHOMA(A, B, L)
    elif basis == 'homn':
```

```

    LHS, RHS = buildSystemHOMN(W, P2, D2, L)

LHS, RHS, qvecs_NN = projectNonNull(LHS, RHS, threshold)

qvals, qvecs = solveSystem(LHS, RHS, save_eigvecs)

qvecs = projectFullSpace(qvecs, qvecs_NN, threshold, save_eigvecs)

qvals, qvecs = getReal(qvals, qvecs, save_eigvecs)

qvals, qvecs = sortEig(qvals, qvecs, save_eigvecs)

return qvals, qvecs

def solveRPA(L, W, Y, P2, P3, P4, R4, basis = 'rpa', threshold = 1e-14,
    save_eigvecs = False):
    """Compute the RPA-DOCI for a simple excitation operator

    Arguments:
        L -- the number of 1-particle states
        W -- the Hamiltonian coefficients corresponding to  $H \sim W_{ij} b^\dagger_i b_j$ 
        Y -- the Hamiltonian coefficients corresponding to  $H \sim Y_{ij} n_i n_j$ 
        P2, P3, P4, R4 -- the RDM required
        basis -- the structure of the excitation operator Q (always 'rpa')
        threshold -- the minimum eigenvalue of the RHS of the equation (F)
        save_eigvecs -- whether to save or not save the q-vectors
    """

    A = buildMatrixA(L, W, Y, P2, P3, P4, R4)
    F = buildMatrixF(L, P2, P3)

    LHS, RHS = buildSystemRPA(A, F, L)

    LHS, RHS, qvecs_NN = projectNonNull(LHS, RHS, threshold)

    qvals, qvecs = solveSystem(LHS, RHS, save_eigvecs)

    qvecs = projectFullSpace(qvecs, qvecs_NN, threshold, save_eigvecs)

    qvals, qvecs = getReal(qvals, qvecs, save_eigvecs)

```



```

qvals, qvecs = getNonNegative(qvals, qvecs, save_eigvecs)

qvals, qvecs = sortEig(qvals, qvecs, save_eigvecs)

qkill = killingAccuracy(L, qvals, qvecs, P2, P3, P4, save_eigvecs)

return qvals, qvecs, qkill

@njit(float64[:, :, :, :](int32, float64[:, :], float64[:, :], float64[:, :], float64
   [:, :, :, :], float64[:, :, :, :], float64[:, :, :, :]), parallel=True)
def buildMatrixA(L, W, Y, P2, P3, P4, R4):
    """Build the LHS  $[b+i bj, [H, b+c bd]]$  of HOM-DOCI & RPA-DOCI
    for  $H \sim Wij b+i bj$  and if Y is not zeroes adds  $H \sim Yij ni nj$  ."""

    A = np.zeros((L, L, L, L), dtype=np.float64)

    for a in prange(L):
        for b in range(L):
            for c in range(L):
                d = b # Kronecker(bd)
                A[a,b,c,d] += 2*np.sum( W[:,d] * P4[a,c,b,:] )
                d = a # Kronecker(ad)
                A[a,b,c,d] -= np.sum( W[:,c]*(P2[:,b]-2*P3[c,:,b]-2*P3[a,:,b]+4*
                    R4[a,c,:,b]) + 2*W[:,d]*P4[a,c,b,:] )
                for d in range(L):
                    A[a,b,c,d] += W[b,c]*(P2[a,d]-2*P3[c,a,d]-2*P3[b,a,d]+4*R4[b,
                        c,a,d]) + W[a,d]*(P2[b,c]-2*P3[d,c,b]-2*P3[a,c,b]+4*R4[a,
                            d,c,b])
                for d in range(L):
                    c = a # Kronecker(ac)
                    A[a,b,c,d] += 2*np.sum( W[:,c] * P4[:,a,d,b] )
                    c = b # Kronecker(bc)
                    A[a,b,c,d] -= np.sum( W[:,d]*(P2[a,:]-2*P3[d,a,:]-2*P3[b,a,:]+4*
                        R4[b,d,a,:]) + 2*W[:,c]*P4[:,a,d,b] )

    if np.any(Y):
        for a in prange(L):
            for b in range(L):
                for c in range(L):
                    d = a # Kronecker(ad)

```

```

        A[a,b,c,d] -= (Y[c,c]-Y[d,d])*(P2[c,b]-2*P3[a,c,b]) + np.sum(
            (Y[:,c]-Y[:,d])*(2*P3[:,c,b]-4*R4[:,a,c,b]) )
        for d in range(L):
            A[a,b,c,d] += 2*(Y[b,c]-Y[b,d]+Y[a,d]-Y[a,c])*P4[c,a,b,d]
    for d in range(L):
        c = b # Kronecker(cb)
        A[a,b,c,d] += (Y[c,c]-Y[d,d])*(P2[a,d]-2*P3[b,a,d]) + np.sum(
            (Y[:,c]-Y[:,d])*(2*P3[:,a,d]-4*R4[:,b,a,d]) )

    return A

@njit(float64[:, :, :, :](int32, float64[:, :, :], float64[:, :, :], float64[:, :, :, :]),
    parallel=True)
def buildMatrixB(L, P2, P3, P4):
    """Build the RHS '{ b+i bj , b+c bd }' of the HOM-DOCI equation"""
    B = np.zeros((L, L, L, L), dtype=np.float64)
    for a in prange(L):
        for b in range(L):
            for c in range(L):
                d = a # Kronecker(ad)
                B[a,b,c,d] += P2[c,b] - 2*P3[a,c,b]
                for d in range(L):
                    B[a,b,c,d] += 2*P4[a,c,b,d]
            for d in range(L):
                c = b # Kronecker(bc)
                B[a,b,c,d] += P2[a,d] - 2*P3[b,a,d]
    return B

@njit(float64[:, :, :, :](int32, float64[:, :, :], float64[:, :, :]), parallel=True)
def buildMatrixF(L, P2, P3):
    """Build the RHS '[ b+i bj , b+c bd ]' of the RPA-DPCO equation"""
    F = np.zeros((L, L, L, L), dtype = np.float64)
    for a in prange(L):
        for b in range(L):
            for c in range(L):
                d = a # Kronecker(ad)
                F[a,b,c,d] += - (P2[c,b] - 2*P3[a,c,b])
            for d in range(L):
                c = b # Kronecker(cb)
                F[a,b,c,d] += P2[a,d] - 2*P3[b,a,d]
    return F

```

```

@njit('Tuple((float64[:,:],_float64[:,:]))_(float64[:,:::,:],_float64[:,:::,:],
    _int32)', parallel=True)
def buildSystemHOMP(A, B, L):
    r"""Build the expanded pHOM-DOCI matrices"""
    LHS = np.zeros((L*L,L*L), dtype=np.float64)
    RHS = np.zeros((L*L,L*L), dtype=np.float64)
    id1 = 0
    for j in range(L):
        for i in range(L):
            id2 = 0
            for l in range(L):
                for k in range(L):
                    LHS[id1,id2] = A[i,j,k,l]
                    RHS[id1,id2] = B[i,j,k,l]
                    id2 += 1
                id1 += 1
    return LHS, RHS

@njit('Tuple((float64[:,:],_float64[:,:]))_(float64[:,:::,:],_float64[:,:::,:],
    _int32)', parallel=True)
def buildSystemHOMS(A, B, L):
    r"""Build the expanded sHOM-DOCI matrices"""
    LHS = np.zeros((L*(L+1)//2,L*(L+1)//2), dtype=np.float64)
    RHS = np.zeros((L*(L+1)//2,L*(L+1)//2), dtype=np.float64)
    id1 = 0
    for j in range(L):
        for i in range(j+1):
            id2 = 0
            for l in range(L):
                for k in range(l+1):
                    LHS[id1,id2] = A[i,j,k,l] + A[i,j,l,k] + A[j,i,k,l] + A[j,i,l
                        ,k]
                    RHS[id1,id2] = B[i,j,k,l] + B[i,j,l,k] + B[j,i,k,l] + B[j,i,l
                        ,k]
                    id2 += 1
                id1 += 1
    return LHS, RHS

@njit('Tuple((float64[:,:],_float64[:,:]))_(float64[:,:::,:],_float64[:,:::,:],
    _int32)', parallel=True)

```

```

def buildSystemHOMA(A, B, L):
    """Build the expanded aHOM-DOCI matrices"""
    LHS = np.zeros((L*(L+1)//2,L*(L+1)//2), dtype=np.float64)
    RHS = np.zeros((L*(L+1)//2,L*(L+1)//2), dtype=np.float64)
    id1 = 0
    for j in range(L):
        for i in range(j+1):
            id2 = 0
            for l in range(L):
                for k in range(l+1):
                    LHS[id1,id2] = A[i,j,k,l] - A[i,j,l,k] - A[j,i,k,l] + A[j,i,l,k]
                    RHS[id1,id2] = B[i,j,k,l] - B[i,j,l,k] - B[j,i,k,l] + B[j,i,l,k]
                    id2 += 1
                id1 += 1
    return LHS, RHS

```

```

@njit('Tuple((float64[:,:],_float64[:,:]))_(float64[:,:],_float64[:,:],_float64[:,:],_float64[:,:],_int32)', parallel=True)

```

```

def buildSystemHOMN(W, P2, D2, L):
    """Build the expanded nHOM-DOCI matrices"""
    A = np.multiply(W,P2)
    for a in range(L):
        A[a,a] -= np.sum(A[:,a])
    return A, D2

```

```

@njit('Tuple((float64[:,:],_float64[:,:]))_(float64[:,:::, :],_float64[:,:::, :],_int32)', parallel=True)

```

```

def buildSystemRPA(A,F,L):
    """Build the expanded RPA-DOCI matrices"""
    LHS = np.zeros((L*(L-1),L*(L-1)),dtype=np.float64)
    RHS = np.zeros((L*(L-1),L*(L-1)),dtype=np.float64)
    LM = L*(L-1)//2
    ij = 0
    for i in range(L):
        for j in range(i):
            kl = 0
            for k in range(L):
                for l in range(k):
                    LHS[ij, kl] = A[i, j, k, l]

```

```

        LHS[ij, kl + LM] = -A[i, j, l, k]
        LHS[ij + LM, kl] = A[i, j, l, k]
        LHS[ij + LM, kl + LM] = -A[i, j, k, l]
        RHS[ij, kl] = F[i, j, k, l]
        RHS[ij, kl + LM] = -F[i, j, l, k]
        RHS[ij + LM, kl] = -F[i, j, l, k]
        RHS[ij + LM, kl + LM] = F[i, j, k, l]
        kl += 1
    ij += 1
return LHS, RHS

def projectNonNull(LHS, RHS, threshold = 1e-14):
    """Project onto the singular subspace (|w| less than threshold)."""
    if not threshold>0:
        return LHS, RHS, None, None
    gvals, gvecs = lin.eigh(RHS)
    i = np.abs(gvals)>threshold
    qvecs_NN = gvecs[:,i]
    LHS_NN = np.matmul(np.conjugate(qvecs_NN.T),np.matmul(LHS,qvecs_NN))
    RHS_NN = np.matmul(np.conjugate(qvecs_NN.T),np.matmul(RHS,qvecs_NN))
    return LHS_NN, RHS_NN, qvecs_NN

def projectFullSpace(qvecs, qvecs_NN, threshold = 1e-14, save_eigvecs = False):
    """Project onto the full space."""
    if save_eigvecs and threshold>0:
        return np.matmul(qvecs_NN, qvecs)
    return qvecs

def solveSystem(LHS, RHS, save_eigvecs = False):
    """Solve the excitations of the HOM equation in the projected non-null
        space. The corresponding AB and EF refer to the expanded matrices."""
    if save_eigvecs:
        return lin.eig(LHS, RHS)
    return lin.eig(LHS, RHS, right = False), np.empty([1,1])

def getReal(eigvals, eigvecs = np.empty([1,1]), save_eigvecs = False):
    """Get real part of eigenvalues and eigenvectors."""
    if save_eigvecs:
        return eigvals.real, eigvecs.real
    return eigvals.real, np.empty([1,1])

```

```

def sortEig(eigvals, eigvecs = np.empty([1,1]), save_eigvecs = False):
    """Sort eigenvalues & eigenvectors in ascending order."""
    i = eigvals.argsort()[::-1]
    if save_eigvecs:
        return eigvals[i], eigvecs[:,i]
    return eigvals[i], np.empty([1,1])

def getNonNegative(eigvals, eigvecs = np.empty([1,1]), save_eigvecs = False):
    """Filter positive eigenvalues and eigenvectors."""
    i = np.argwhere((eigvals>=0) & (eigvals != np.inf))[:,0]
    if save_eigvecs:
        return eigvals[i], eigvecs[:,i]
    return eigvals[i], np.empty([1,1])

def q_to_eigvecs(L, N, qvecs, reference_eigvec, method):
    """Construct the states using excitation operator and reference state

    Arguments:
        L -- the number of 1-particle states
        N -- the number of particles (hard-core bosons)
        qvecs -- excitation coefficients for each state (as expanded-array)
        reference_eigvec -- reference eigenstate
        method -- homs, homa, homn, homp, rpa
    """

    if method == 'homs':
        return q_to_eigvecs_homs(L, N, qvecs, reference_eigvec)
    if method == 'homa':
        return q_to_eigvecs_homa(L, N, qvecs, reference_eigvec)
    if method == 'homn':
        return q_to_eigvecs_homn(L, N, qvecs, reference_eigvec)
    if method == 'homp':
        return q_to_eigvecs_homp(L, N, qvecs, reference_eigvec)
    if method == 'rpa':
        return q_to_eigvecs_rpa(L, N, qvecs, reference_eigvec)

def q_to_eigvecs_aslist(L, N, qvecs, reference_eigvec, method):
    """Compute q_to_eigvecs in case qvecs is contained in a list for each param
    """
    eigvecs = []

```

```

for i in range(len(reference_eigvec)):
    eigvecs.append(q_to_eigvecs(L, N, qvecs[i], reference_eigvec[i], method
    ))
return eigvecs

def q_to_eigvecs_homp(L, N, q, eigvec_ref):
    """Build the pHOM-DOCI eigenvecs based on excitations q from reference

    Arguments:
        L -- the number of 1-particle states
        N -- the number of particles (hard-core bosons)
        q -- excitation coefficients for each state (as expanded-array)
        eigvec_ref -- reference eigenstate
    """
    ij = 0
    qN = q.shape[1]
    LN = eigvec_ref.shape[0]
    eigvecs = np.zeros((LN, qN), dtype=np.float64)

    basis = generate_states(L, N)

    for i in range(L):
        for j in range(L):
            amps, st_ids = fcompute_2PijAmp(basis, eigvec_ref, i, j)
            for ik, k in enumerate(st_ids):
                eigvecs[k,:] += q[ij,:]*amps[ik]
            ij += 1

    return eigvecs/np.sqrt(np.sum(eigvecs*eigvecs, axis=0))

def q_to_eigvecs_homs(L, N, q, eigvec_ref):
    """Build the sHOM-DOCI eigenvecs based on excitations q from reference

    Arguments:
        L -- the number of 1-particle states
        N -- the number of particles (hard-core bosons)
        q -- excitation coefficients for each state (as expanded-array)
        eigvec_ref -- reference eigenstate
    """
    ij = 0
    qN = q.shape[1]

```

```

LN = eigvec_ref.shape[0]
eigvecs = np.zeros((LN, qN), dtype=np.float64)

basis = generate_states(L, N)

for i in range(L):
    for j in range(i+1):

        amps, st_ids = fcompute_2PijAmp(basis, eigvec_ref, i, j)
        for ik, k in enumerate(st_ids):
            eigvecs[k,:] += q[ij,:]*amps[ik]

        amps, st_ids = fcompute_2PijAmp(basis, eigvec_ref, j, i)
        for ik, k in enumerate(st_ids):
            eigvecs[k,:] += q[ij,:]*amps[ik]

    ij += 1

return eigvecs/np.sqrt(np.sum(eigvecs*eigvecs, axis=0))

def q_to_eigvecs_homa(L, N, q, eigvec_ref):
    """Build the aHOM-DOCI eigenvectors based on excitations q from reference

    Arguments:
        L -- the number of 1-particle states
        N -- the number of particles (hard-core bosons)
        q -- excitation coefficients for each state (as expanded-array)
        eigvec_ref -- reference eigenstate
    """
    ij = 0
    qN = q.shape[1]
    LN = eigvec_ref.shape[0]
    eigvecs = np.zeros((LN, qN), dtype=np.float64)

    basis = generate_states(L, N)

    for i in range(L):
        for j in range(i+1):

            amps, st_ids = fcompute_2PijAmp(basis, eigvec_ref, i, j)
            for ik, k in enumerate(st_ids):

```



```

        eigvecs[k,:] += q[ij,:]*amps[ik]

    amps, st_ids = fcompute_2PijAmp(basis, eigvec_ref, j, i)
    for ik, k in enumerate(st_ids):
        eigvecs[k,:] -= q[ij,:]*amps[ik]

    ij += 1

return eigvecs/np.sqrt(np.sum(eigvecs*eigvecs, axis=0))

def q_to_eigvecs_homn(L, N, q, eigvec_ref):
    """Build the nHOM-DOCI eigenvecs based on excitations q from reference

    Arguments:
        L -- the number of 1-particle states
        N -- the number of particles (hard-core bosons)
        q -- excitation coefficients for each state (as expanded-array)
        eigvec_ref -- reference eigenstate
    """
    qN = q.shape[1]
    LN = eigvec_ref.shape[0]
    eigvecs = np.zeros((LN, qN), dtype=np.float64)

    basis = generate_states(L, N)

    for i in range(L):
        amps, st_ids = fcompute_2PijAmp(basis, eigvec_ref, i, i)
        for ik, k in enumerate(st_ids):
            eigvecs[k,:] += q[i,:]*amps[ik]

    return eigvecs/np.sqrt(np.sum(eigvecs*eigvecs, axis=0))

def q_to_eigvecs_rpa(L, N, q, eigvec_ref):
    """Build the RPA-DOCI eigenvecs based on excitations q=[X,Y] from reference

    Arguments:
        L -- the number of 1-particle states
        N -- the number of particles (hard-core bosons)
        q -- excitation coefficients for each state (as expanded-array)
        eigvec_ref -- reference eigenstate
    """

```

```

qN = q.shape[1]
LN = eigvec_ref.shape[0]
eigvecs = np.zeros((LN, qN), dtype=np.float64)
basis = generate_states(L, N)

qL = L*(L-1)//2

ij = 0
for i in range(L):
    for j in range(i):

        Xij = q[ij,:]
        Yij = q[ij+qL,:]

        amps, st_ids = fcompute_2PijAmp(basis, eigvec_ref, i, j)
        for ik, k in enumerate(st_ids):
            eigvecs[k,:] += Xij*amps[ik]

        amps, st_ids = fcompute_2PijAmp(basis, eigvec_ref, j, i)
        for ik, k in enumerate(st_ids):
            eigvecs[k,:] -= Yij*amps[ik]
        ij += 1

    return eigvecs/np.sqrt(np.sum(eigvecs*eigvecs, axis=0))

def q_arrange(qvecs, L, method):
    if method == 'homs':
        return q_arrange_homs(qvecs, L)
    if method == 'homa':
        return q_arrange_homa(qvecs, L)
    if method == 'homn':
        return q_arrange_homn(qvecs)
    if method == 'homp':
        return q_arrange_homp(qvecs, L)

def q_arrange_aslist(qvecs, L, method):
    """Compute q_arrange_aslist in case there is a list"""
    qarng = []
    for i in range(len(qvecs)):
        qarng.append(q_arrange(qvecs[i], L, method))

```

```

return qarng

def q_arrange_homp(qvecs, L):
    """Rebuild the pHOM q-components as a matrix by giving the long q-vector

    Arguments:
        qvecs -- the q-components arranged as a long array
        L -- the size of the system such that LxL is the size of q as matrix
    """
    n = qvecs.shape[1]
    q = np.zeros((n, L, L), dtype=np.float64)
    for k in range(n):
        idx = 0
        for i in range(L):
            for j in range(L):
                q[k,i,j] = qvecs[idx,k]
                idx += 1
    return q

def q_arrange_homs(qvecs, L):
    """Rebuild the sHOM q-components as a matrix by giving the long q-vector

    Arguments:
        qvecs -- the q-components arranged as a long array
        L -- the size of the system such that LxL is the size of q as matrix
    """
    n = qvecs.shape[1]
    q = np.zeros((n, L, L), dtype=np.float64)
    for k in range(n):
        idx = 0
        for i in range(L):
            for j in range(i+1):
                q[k,i,j] = qvecs[idx,k]
                q[k,j,i] = q[k,i,j]
                idx += 1
    return q

def q_arrange_homa(qvecs, L):
    """Rebuild the aHOM q-components as a matrix by giving the long q-vector

    Arguments:

```

```

    qvecs -- the q-components arranged as a long array
    L -- the size of the system such that  $L \times L$  is the size of  $q$  as matrix
    """
n = qvecs.shape[1]
q = np.zeros((n, L, L), dtype=np.float64)
for k in range(n):
    idx = 0
    for i in range(L):
        for j in range(i+1):
            q[k,i,j] = qvecs[idx,k]
            q[k,j,i] = -q[k,i,j]
            idx += 1
return q

def q_arrange_homn(qvecs):
    """Alias function just to remember that dimension of  $q$  in  $nHOM$  is 1"""
    return qvecs

@njit('float64[:, :, :, :](int32, float64[:, :], float64[:, :, :], float64[:, :, :, :])'
      , parallel=True)
def buildP4kill(L, P2, P3, P4):
    """Build the matrices required to compute the killing
    """
    P4kill = np.transpose(P4.copy(),(0,2,1,3))
    for i in prange(L):
        for j in range(L):
            for l in range(L):
                P4kill[i, j, j, l] += P2[i, l] - 2*P3[j, i, l]
    return P4kill

@njit('float64[:](int64, float64[:], float64[:, :], float64[:, :], float64
     [:, :, :], float64[:, :, :, :], boolean)', parallel=True)
def killingAccuracy(L, qvals, qvecs, P2, P3, P4, save_eigvecs):
    """Compute the killing accuracy
    """
    if save_eigvecs == False:
        return np.nan*np.ones_like(qvals, dtype = np.float64)

    P4kill = buildP4kill(L, P2, P3, P4)

    qkill = np.zeros_like(qvals, dtype=np.float64)

```

```

for idx, state in enumerate(qvecs.transpose()):
    id1 = 0
    for i in range(L):
        for j in range(i):
            Xij = state[id1]
            Yij = state[L*(L-1)//2 + id1]

            id2 = 0
            for k in range(L):
                for l in range(k):
                    Xkl = state[id2]
                    Ykl = state[L*(L-1)//2 + id2]

                    qkill[idx] += Xij*Xkl*P4kill[i,j,l,k]\
                                + Yij*Ykl*P4kill[j,i,k,l]\
                                - Xij*Ykl*P4kill[i,j,k,l]\
                                - Yij*Xkl*P4kill[j,i,l,k]

                    id2 += 1
            id1 += 1
    return qkill

```

# Referencias

- <sup>1</sup>W. Kohn, «Electronic Structure of Matter-Wave Functions and Density Functionals», en *Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000*, ed. por I. Grenthe (World Scientific Publishing Co., Singapore, 2003), págs. 213-237.
- <sup>2</sup>P. A. M. Dirac, «Quantum mechanics of many-electron systems», *Proceedings of the Royal Society of London A*, 714-733 (1929).
- <sup>3</sup>T. Helgaker, P. Jorgensen y J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley, 2014).
- <sup>4</sup>A. Szabo y N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Theory* (Dover Publications, 1996).
- <sup>5</sup>I. Shavitt, «The history and evolution of configuration interaction», *Molecular Physics* **94**, 3-17 (1998).
- <sup>6</sup>R. J. Bartlett y M. Musiał, «Coupled-cluster theory in quantum chemistry», *Reviews of Modern Physics* **79**, 291-352 (2007).
- <sup>7</sup>P. G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka y R. Shepard, «Multiconfiguration Self-Consistent Field and Multireference Configuration Interaction Methods and Applications», *Chemical Reviews* **112**, PMID: 22204633, 108-181 (2012).
- <sup>8</sup>S. R. White, «Density matrix formulation for quantum renormalization groups», *Physical Review Letters* **69**, 2863-2866 (1992).
- <sup>9</sup>H. Niggemann, A. Klümper y J. Zittartz, «Quantum phase transition in spin-3/2 systems on the hexagonal lattice — optimum ground state approach», *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **104**, 103-110 (1997).
- <sup>10</sup>U. Schollwöck, «The density-matrix renormalization group», *Reviews of Modern Physics* **77**, 259-315 (2005).
- <sup>11</sup>G. Vidal, «Entanglement Renormalization», *Physical Review Letters* **99**, 220405 (2007).

- <sup>12</sup>W. L. McMillan, «Ground State of Liquid He<sup>4</sup>», *Physical Review* **138**, A442-A451 (1965).
- <sup>13</sup>D. Ceperley, G. V. Chester y M. H. Kalos, «Monte Carlo simulation of a many-fermion study», *Physical Review B* **16**, 3081-3099 (1977).
- <sup>14</sup>F. Mezzacapo, N. Schuch, M. Boninsegni y J. I. Cirac, «Ground-state properties of quantum many-body systems: entangled-plaquette states and variational Monte Carlo», *New Journal of Physics* **11**, 083026 (2009).
- <sup>15</sup>H. J. Changlani, J. M. Kinder, C. J. Umrigar y G. K.-L. Chan, «Approximating strongly correlated wave functions with correlator product states», *Physical Review B* **80**, 245116 (2009).
- <sup>16</sup>M. Suzuki, S. Miyashita y A. Kuroda, «Monte Carlo Simulation of Quantum Spin Systems. I», *Progress of Theoretical Physics* **58**, 1377-1387 (1977).
- <sup>17</sup>N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov e I. S. Tupitsyn, «Exact quantum Monte Carlo process for the statistics of discrete systems», *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **64**, 911-916 (1996).
- <sup>18</sup>O. F. Syljuåsen y A. W. Sandvik, «Quantum Monte Carlo with directed loops», *Physical Review E* **66**, 046701 (2002).
- <sup>19</sup>F. Alet, S. Wessel y M. Troyer, «Generalized directed loop method for quantum Monte Carlo simulations», *Physical Review E* **71**, 036706 (2005).
- <sup>20</sup>S. R. White y R. L. Martin, «Ab initio quantum chemistry using the density matrix renormalization group», *The Journal of Chemical Physics* **110**, 4127-4130 (1999).
- <sup>21</sup>G. K.-L. Chan y M. Head-Gordon, «Highly correlated calculations with a polynomial cost algorithm: A study of the density matrix renormalization group», *The Journal of Chemical Physics* **116**, 4462-4476 (2002).
- <sup>22</sup>U. Schollwöck, «The density-matrix renormalization group in the age of matrix product states», *Annals of Physics* **326**, January 2011 Special Issue, 96-192 (2011).
- <sup>23</sup>K. Husimi, «Some Formal Properties of the Density Matrix», *Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan. 3rd Series* **22**, 264-314 (1940).
- <sup>24</sup>P.-O. Löwdin, «Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction», *Physical Review* **97**, 1474-1489 (1955).
- <sup>25</sup>E. R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry* (Academic Press, 1976).
- <sup>26</sup>J. E. Mayer, «Electron Correlation», *Physical Review* **100**, 1579-1586 (1955).

- <sup>27</sup>R. H. Tredgold, «Density Matrix and the Many-Body Problem», *Physical Review* **105**, 1421-1423 (1957).
- <sup>28</sup>A. J. Coleman, «Necessary Conditions for N-Representability of Reduced Density Matrices», *Journal of Mathematical Physics* **13**, 214-222 (1972).
- <sup>29</sup>J. Anderson, M. Nakata, R. Igarashi, K. Fujisawa y M. Yamashita, «The second-order reduced density matrix method and the two-dimensional Hubbard model», *Computational and Theoretical Chemistry* **1003**, *Reduced Density Matrices: A Simpler Approach to Many-Electron Problems?*, 22-27 (2013).
- <sup>30</sup>M. Nakata, H. Nakatsuji, M. Ehara, M. Fukuda, K. Nakata y K. Fujisawa, «Variational calculations of fermion second-order reduced density matrices by semidefinite programming algorithm», *The Journal of Chemical Physics* **114**, 8282-8292 (2001).
- <sup>31</sup>C. Garrod, M. V. Mihailović y M. Rosina, «The variational approach to the two-body density matrix», *Journal of Mathematical Physics* **16**, 868-874 (1975).
- <sup>32</sup>Z. Zhao, B. J. Braams, M. Fukuda, M. L. Overton y J. K. Percus, «The reduced density matrix method for electronic structure calculations and the role of three-index representability conditions», *The Journal of Chemical Physics* **120**, 2095-2104 (2004).
- <sup>33</sup>M. Mihailović y M. Rosina, «The variational approach to the density matrix for light nuclei», *Nuclear Physics A* **237**, 221-228 (1975).
- <sup>34</sup>B. Verstichel, H. van Aggelen, D. V. Neck, P. Bultinck y S. D. Baerdemacker, «A primal-dual semidefinite programming algorithm tailored to the variational determination of the two-body density matrix», *Computer Physics Communications* **182**, 1235-1244 (2011).
- <sup>35</sup>J. R. Hammond y D. A. Mazziotti, «Variational reduced-density-matrix calculation of the one-dimensional Hubbard model», *Physical Review A* **73**, 062505 (2006).
- <sup>36</sup>B. Verstichel, H. van Aggelen, W. Poelmans, S. Wouters y D. V. Neck, «Extensive v2DM study of the one-dimensional Hubbard model for large lattice sizes: Exploiting translational invariance and parity», *Computational and Theoretical Chemistry* **1003**, *Reduced Density Matrices: A Simpler Approach to Many-Electron Problems?*, 12-21 (2013).
- <sup>37</sup>L. Bytautas, T. M. Henderson, C. A. Jiménez-Hoyos, J. K. Ellis y G. E. Scuseria, «Seniority and orbital symmetry as tools for establishing a full configuration interaction hierarchy», *The Journal of Chemical Physics* **135**, 044119 (2011).
- <sup>38</sup>K. Boguslawski, P. Tecmer, P. W. Ayers, P. Bultinck, S. De Baerdemacker y D. Van Neck, «Efficient description of strongly correlated electrons with mean-field cost», *Physical Review B* **89**, 201106 (2014).



- <sup>39</sup>T. Stein, T. M. Henderson y G. E. Scuseria, «Seniority zero pair coupled cluster doubles theory», *The Journal of Chemical Physics* **140**, 214113 (2014).
- <sup>40</sup>P. A. Johnson, P. W. Ayers, P. A. Limacher, S. D. Baerdemacker, D. V. Neck y P. Bultinck, «A size-consistent approach to strongly correlated systems using a generalized antisymmetrized product of nonorthogonal geminals», *Computational and Theoretical Chemistry* **1003**, Reduced Density Matrices: A Simpler Approach to Many-Electron Problems?, 101-113 (2013).
- <sup>41</sup>P. A. Limacher, P. W. Ayers, P. A. Johnson, S. De Baerdemacker, D. Van Neck y P. Bultinck, «A New Mean-Field Method Suitable for Strongly Correlated Electrons: Computationally Facile Antisymmetric Products of Nonorthogonal Geminals», *Journal of Chemical Theory and Computation* **9**, 1394-1401 (2013).
- <sup>42</sup>T. M. Henderson, I. W. Bulik, T. Stein y G. E. Scuseria, «Seniority-based coupled cluster theory», *The Journal of Chemical Physics* **141**, 244104 (2014).
- <sup>43</sup>D. R. Alcoba, A. Torre, L. Lain, G. E. Massaccesi y O. B. Oña, «Seniority number in spin-adapted spaces and compactness of configuration interaction wave functions», *The Journal of Chemical Physics* **139**, 084103 (2013).
- <sup>44</sup>D. R. Alcoba, A. Torre, L. Lain, G. E. Massaccesi y O. B. Oña, «Configuration interaction wave functions: A seniority number approach», *The Journal of Chemical Physics* **140**, 234103 (2014).
- <sup>45</sup>F. Weinhold y E. B. Wilson, «Reduced Density Matrices of Atoms and Molecules. I. The 2 Matrix of Double-Occupancy, Configuration-Interaction Wavefunctions for Singlet States», *The Journal of Chemical Physics* **46**, 2752-2758 (1967).
- <sup>46</sup>F. Weinhold y E. B. Wilson, «Reduced Density Matrices of Atoms and Molecules. II. On the N-Representability Problem», *The Journal of Chemical Physics* **47**, 2298-2311 (1967).
- <sup>47</sup>W. Poelmans, M. Van Raemdonck, B. Verstichel, S. De Baerdemacker, A. Torre, L. Lain, G. E. Massaccesi, D. R. Alcoba, P. Bultinck y D. Van Neck, «Variational Optimization of the Second-Order Density Matrix Corresponding to a Seniority-Zero Configuration Interaction Wave Function», *Journal of Chemical Theory and Computation* **11**, PMID: 26575902, 4064-4076 (2015).
- <sup>48</sup>K. Head-Marsden y D. A. Mazziotti, «Pair 2-electron reduced density matrix theory using localized orbitals», *The Journal of Chemical Physics* **147**, 084101 (2017).
- <sup>49</sup>D. R. Alcoba, A. Torre, L. Lain, G. E. Massaccesi, O. B. Oña, E. M. Honoré, W. Poelmans, D. Van Neck, P. Bultinck y S. De Baerdemacker, «Direct variational determination of the two-electron reduced density matrix for doubly occupied-configuration-interaction wave functions: The influence of three-index N-representability conditions», *The Journal of Chemical Physics* **148**, 024105 (2018).

- <sup>50</sup>D. R. Alcoba, P. Capuzzi, A. Rubio-García, J. Dukelsky, G. E. Massaccesi, O. B. Oña, A. Torre y L. Lain, «Variational reduced density matrix method in the doubly occupied configuration interaction space using three-particle N-representability conditions», *The Journal of Chemical Physics* **149**, 194105 (2018).
- <sup>51</sup>G. Sierra, J. Dukelsky, G. G. Dussel, J. von Delft y F. Braun, «Exact study of the effect of level statistics in ultrasmall superconducting grains», *Physical Review B* **61**, R11890-R11893 (2000).
- <sup>52</sup>G. Ortiz, J. Dukelsky, E. Cobanera, C. Eсеbbag y C. Beenakker, «Many-Body Characterization of Particle-Conserving Topological Superfluids», *Physical Review Letters* **113**, 267002 (2014).
- <sup>53</sup>G. E. Massaccesi, A. Rubio-García, P. Capuzzi, E. Ríos, O. B. Oña, J. Dukelsky, L. Lain, A. Torre y D. R. Alcoba, «Variational determination of the two-particle reduced density matrix within the doubly occupied configuration interaction space: exploiting translational and reflection invariance», *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2021**, 013110 (2021).
- <sup>54</sup>D. J. Rowe, «Equations-of-Motion Method and the Extended Shell Model», *Reviews of Modern Physics* **40**, 153-166 (1968).
- <sup>55</sup>D. Bohm y D. Pines, «A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions», *Physical Review* **82**, 625-634 (1951).
- <sup>56</sup>D. Pines y D. Bohm, «A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions», *Physical Review* **85**, 338-353 (1952).
- <sup>57</sup>D. Bohm y D. Pines, «A Collective Description of Electron Interactions: III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas», *Physical Review* **92**, 609-625 (1953).
- <sup>58</sup>P. W. Anderson, «Random-Phase Approximation in the Theory of Superconductivity», *Physical Review* **112**, 1900-1916 (1958).
- <sup>59</sup>M. Bouten, P. Van Leuven, M. Mihailović y M. Rosina, «A new particle-hole approach to collective states», *Nuclear Physics A* **202**, 127-144 (1973).
- <sup>60</sup>M. Bouten, P. van Leuven, M. Mihailović y M. Rosina, «Two exactly soluble models as a test of the hermitian operator method», *Nuclear Physics A* **221**, 173-182 (1974).
- <sup>61</sup>M. Rosina, «Application of the two-body density matrix of the ground state for calculations of some excited states», *International Journal of Quantum Chemistry* **13**, 737-742 (1978).
- <sup>62</sup>C. Valdemoro, D. R. Alcoba, O. B. Oña, L. M. Tel y E. Pérez-Romero, «Combining the G-particle-hole hypervirial equation and the hermitian operator method to study electronic excitations and de-excitations», *Journal of Mathematical Chemistry* **50**, 492-509 (2012).

- <sup>63</sup>C. Valdemoro, D. R. Alcoba, L. M. Tel y E. Pérez-Romero, «Some theoretical questions about the G-particle-hole hypervirial equation», *International Journal of Quantum Chemistry* **111**, 245-255 (2011).
- <sup>64</sup>O. I. Pâțu y A. Klümper, «Thermodynamics, contact, and density profiles of the repulsive Gaudin-Yang model», *Physical Review A* **93**, 033616 (2016).
- <sup>65</sup>C. N. Yang y C. P. Yang, «Ground-State Energy of a Heisenberg-Ising Lattice», *Physical Review* **147**, 303-306 (1966).
- <sup>66</sup>B. Braiorn-Orrs, M. Weyrauch y M. V. Rakov, «Phase diagram of one-, two-, and three-dimensional quantum spin systems derived from entanglement properties», *Quantum Information and Computation* **16**, 885-899 (2015).
- <sup>67</sup>H. Nakada, «Physical and unphysical solutions of the random-phase approximation equation», *Progress of Theoretical and Experimental Physics* **2016**, 063D02, 10.1093/ptep/ptw073 (2016).
- <sup>68</sup>C. Garrod y J. K. Percus, «Reduction of the N-Particle Variational Problem», *Journal of Mathematical Physics* **5**, 1756-1776 (1964).
- <sup>69</sup>M. Sipser, *Introduction to the Theory of Computation* (Course Technology Inc., 2006).
- <sup>70</sup>A. Rubio-García, *pyExact: Python library for computing exact diagonalizations of hardcore bosons and fermionic systems*, <https://github.com/alvarorga/pyexact/> (2018).
- <sup>71</sup>S. Weigert, «The problem of quantum integrability», *Physica D: Nonlinear Phenomena* **56**, 107-119 (1992).
- <sup>72</sup>J.-S. Caux y J. Mossel, «Remarks on the notion of quantum integrability», *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2011**, P02023 (2011).
- <sup>73</sup>H. Bethe, «Zur Theorie der Metalle», *Zeitschrift für Physik* **71**, 205-226 (1931).
- <sup>74</sup>M. P. Grabowski y P. Mathieu, «Quantum integrals of motion for the heisenberg spin chain», *Modern Physics Letters A* **09**, 2197-2206 (1994).
- <sup>75</sup>R. Richardson, «A restricted class of exact eigenstates of the pairing-force Hamiltonian», *Physics Letters* **3**, 277-279 (1963).
- <sup>76</sup>R. W. Richardson, «Pairing in the limit of a large number of particles», *Journal of Mathematical Physics* **18**, 1802-1811 (1977).
- <sup>77</sup>J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schrieffer, «Theory of Superconductivity», *Physical Review* **108**, 1175-1204 (1957).
- <sup>78</sup>M. Gaudin, «Diagonalisation d'une classe d'hamiltoniens de spin», *Journal de Physique France* **37**, 1087-1098 (1976).

- <sup>79</sup>M. Gaudin, *La fonction d'onde de Bethe* (Collection du Commissariat à l'énergie atomique, 1983).
- <sup>80</sup>J. von Delft y F. Braun, «Superconductivity in Ultrasmall Grains: Introduction to Richardson's Exact Solution», 10.48550/ARXIV.COND-MAT/9911058 (1999).
- <sup>81</sup>T. Holstein y H. Primakoff, «Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet», *Physical Review* **58**, 1098-1113 (1940).
- <sup>82</sup>J. von Delft, A. D. Zaikin, D. S. Golubev y W. Tichy, «Parity-Affected Superconductivity in Ultrasmall Metallic Grains», *Physical Review Letters* **77**, 3189-3192 (1996).
- <sup>83</sup>A. Rubio-García, D. R. Alcoba, P. Capuzzi y J. Dukelsky, «Benchmarking the Variational Reduced Density Matrix Theory in the Doubly Occupied Configuration Interaction Space with Integrable Pairing Models», *Journal of Chemical Theory and Computation* **14**, PMID: 29906104, 4183-4192 (2018).
- <sup>84</sup>J. M. Román, G. Sierra y J. Dukelsky, «Large-N limit of the exactly solvable BCS model: analytics versus numerics», *Nuclear Physics B* **634**, 483-510 (2002).
- <sup>85</sup>M. Ibañez, J. Links, G. Sierra y S.-Y. Zhao, «Exactly solvable pairing model for superconductors with  $p_x + ip_y$ -wave symmetry», *Physical Review B* **79**, 180501 (2009).
- <sup>86</sup>S. M. A. Rombouts, J. Dukelsky y G. Ortiz, «Quantum phase diagram of the integrable  $p_x + ip_y$  fermionic superfluid», *Physical Review B* **82**, 224510 (2010).
- <sup>87</sup>M. Van Raemdonck, S. De Baerdemacker y D. Van Neck, «Exact solution of the  $p_x + ip_y$  pairing Hamiltonian by deforming the pairing algebra», *Physical Review B* **89**, 155136 (2014).
- <sup>88</sup>A. Y. Kitaev, «Unpaired Majorana fermions in quantum wires», *Physics-Uspekhi* **44**, 131-136 (2001).
- <sup>89</sup>G. Moore y N. Read, «Nonabelions in the fractional quantum hall effect», *Nuclear Physics B* **360**, 362-396 (1991).
- <sup>90</sup>N. Read y D. Green, «Paired states of fermions in two dimensions with breaking of parity and time-reversal symmetries and the fractional quantum Hall effect», *Physical Review B* **61**, 10267-10297 (2000).
- <sup>91</sup>A. Auerbach, *Interacting electrons and quantum magnetism* (Springer-Verlag, 1994).
- <sup>92</sup>R. Bishop, P. Li, R. Zinke, R. Darradi, J. Richter, D. Farnell y J. Schulenburg, «The spin-half XXZ antiferromagnet on the square lattice revisited: A high-order coupled cluster treatment», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **428**, 178-188 (2017).
- <sup>93</sup>R. M. Erdahl y M. Rosina, «Reduced Density Operators with Applications to Physical and Chemical Systems, II», en *Queen's Papers in Pure and Applied Mathematics No. 40* (Queen's University, Kingston, Ontario, 1974).

- <sup>94</sup>A. J. Coleman y V. I. Yukalov, *Reduced Density Matrices: Coulson's Challenge, Lecture Notes in Chemistry* (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2000).
- <sup>95</sup>V. I. Inozemtsev, «On the connection between the one-dimensional  $S = 1/2$  Heisenberg chain and Haldane-Shastry model», *Journal of Statistical Physics* **59**, 1143-1155 (1990).
- <sup>96</sup>F. D. M. Haldane, «Exact Jastrow-Gutzwiller resonating-valence-bond ground state of the spin- $\frac{1}{2}$  antiferromagnetic Heisenberg chain with  $1/r^2$  exchange», *Physical Review Letters* **60**, 635-638 (1988).
- <sup>97</sup>B. S. Shastry, «Exact solution of an  $S=1/2$  Heisenberg antiferromagnetic chain with long-ranged interactions», *Physical Review Letters* **60**, 639-642 (1988).
- <sup>98</sup>T. Perez y P. Cassam-Chenaï, «Generalization of the concepts of seniority number and ionicity», *Physics-Uspekhi* **56**, 1428-1436 (2018).
- <sup>99</sup>N. I. of Standards y Technology, *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase*, <https://cccbdb.nist.gov/> (2020).
- <sup>100</sup>P. R. Surján, *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry. An Elementary Introduction*. (Springer-Verlag, 1989).
- <sup>101</sup>D. R. Alcoba, O. B. Oña, L. Lain, A. Torre, P. Capuzzi, G. E. Massaccesi, E. Ríos, A. Rubio-García y J. Dukelsky, «Variational determination of ground and excited-state two-electron reduced density matrices in the doubly occupied configuration space: A dispersion operator approach», *The Journal of Chemical Physics* **154**, 224104 (2021).
- <sup>102</sup>A. J. Coleman, «Structure of Fermion Density Matrices», *Reviews of Modern Physics* **35**, 668-686 (1963).
- <sup>103</sup>D. A. Mazziotti y R. M. Erdahl, «Uncertainty relations and reduced density matrices: Mapping many-body quantum mechanics onto four particles», *Physical Review A* **63**, 042113 (2001).
- <sup>104</sup>R. M. Erdahl, «Representability», *International Journal of Quantum Chemistry* **13**, 697-718 (1978).
- <sup>105</sup>D. A. Mazziotti, «Variational minimization of atomic and molecular ground-state energies via the two-particle reduced density matrix», *Physical Review A* **65**, 062511 (2002).
- <sup>106</sup>D. R. Alcoba, R. C. Bochicchio, L. Lain y A. Torre, «On the measure of electron correlation and entanglement in quantum chemistry based on the cumulant of the second-order reduced density matrix», *The Journal of Chemical Physics* **133**, 144104 (2010).

# Siglas

**BCS** Bardeen-Cooper-Schrieffer. 40

**DOCI** Interacción de configuraciones doblemente ocupadas. 12, 16

**EOM** Ecuación de movimiento. 12, 14

**HCB** Bosón impenetrable. 12, 16

**HOM** Método del operador hermítico. 12, 15

**IM** Integral de movimiento. 39

**RDM** Matriz de densidad reducida. 12, 17, 65

**RG** Richardson-Gaudin. 40

**RGK** Richardson-Gaudin-Kitaev. 40

**RPA** Aproximación de fases al azar. 12, 15

**v2RDM** (Técnica) variacional de matrices de densidad reducida de segundo orden. 65

*Excitaciones en sistemas cuánticos de bosones impenetrables: desarrollo de metodologías y aplicaciones* © 2022 de Adán Garros está bajo una licencia CC BY-NC-ND 4.0. Para ver una copia de esta licencia, visite [https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es\\_ES](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es_ES)

*Excitations in quantum systems of hard-core bosons: development of methodologies and applications* © 2022 by Adán Garros is licensed under CC BY-NC-ND 4.0. To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>