

Tesis de Posgrado

Empleo de los métodos INDO/S y MNDO para el cálculo teórico de constantes de acoplamiento de RMN y análisis de las relaciones existentes entre esos cálculos y las inestabilidades de las funciones de onda de Hartree-Fock

Scuseria, Gustavo E.

1983

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Scuseria, Gustavo E. (1983). Empleo de los métodos INDO/S y MNDO para el cálculo teórico de constantes de acoplamiento de RMN y análisis de las relaciones existentes entre esos cálculos y las inestabilidades de las funciones de onda de Hartree-Fock. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1772_Scuseria.pdf

Cita tipo Chicago:

Scuseria, Gustavo E. "Empleo de los métodos INDO/S y MNDO para el cálculo teórico de constantes de acoplamiento de RMN y análisis de las relaciones existentes entre esos cálculos y las inestabilidades de las funciones de onda de Hartree-Fock". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1983.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1772_Scuseria.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Departamento de Física

Empleo de los métodos INDO/S y MNDO para el cálculo teórico de constantes de acoplamiento de RMN y análisis de las relaciones existentes entre esos cálculos y las inestabilidades de las funciones de onda de Hartree-Fock.

GUSTAVO E. SCUSERIA*

Trabajo de tesis presentado para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas.

- 1983 -

* Becario de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires.

mis ab
y Bert

RESUMEN

Se demuestra que los cálculos no convergentes del término de contacto de Fermi de las constantes de acoplamiento spin-spin nuclear dentro de los métodos de perturbación finita y perturbación autoconsistente, del esquema de Hartree-Fock acoplado, se originan en inestabilidades no-singlete de la función de onda RHF. Utilizando funciones de onda CNDO/S e INDO/S, se encontró que todas las moléculas con un sistema π de electrones bien definido, son inestables. La función de onda MNDO también se utilizó para calcular los acoplamientos de spin, y se encontró problemas de convergencia en moléculas que contienen orbitales moleculares de simetría π . Utilizando un método especialmente diseñado se separó las componentes de transmisión σ y π de los acoplamientos, obteniéndose un comportamiento especial para las componentes π . Finalmente, se utilizó una aproximación consistente para el propagador de polarización en estos casos inestables. Los resultados obtenidos dentro de esta aproximación son sumamente alentadores.

INDICE

ABREVIATURAS

CAPITULO 1 : EL PROBLEMA MOLECULAR EN PRIMERA Y SEGUNDA CUANTIFICACION

- 1-1. El modelo de partículas independientes
- 1-2. Formalismo de matriz densidad
- 1-3. El método de Hartree-Fock
- 1-4. La implementación del método de Hartree-Fock molecular
- 1-5. Hamiltonianos magnéticos y constantes de acoplamiento spin-spin nuclear
- 1-6. Segunda Cuantificación
- 1-7. Funciones de Green y Propagadores
- 1-8. Funciones de Green de dos tiempos

CAPITULO 2 : EL USO DE PROPAGADORES EN EL PROBLEMA MOLECULAR

- 2-1. El propagador electrónico y la aproximación de HF
- 2-2. Ensembles de partículas independientes y transformaciones unitarias
- 2-3. Propiedades de extremo y de estabilidad de la aproximación de HF
- 2-4. El propagador de polarización y la aproximación RPA
- 2-5. Algebra de super-operadores y conjuntos completos de operadores
- 2-6. Teoría de perturbaciones
- 2-7. Análisis diagramático de los propagadores

CAPITULO 3 : LAS INESTABILIDADES DE HF Y EL METODO DE CHF

- 3-1. Clasificación de las inestabilidades de HF restricto
- 3-2. El método de CHF
- 3-3. El cálculo de propiedades de segundo orden
 - 3-3a. El hamiltoniano de contacto de Fermi
 - 3-3b. El hamiltoniano spin-orbital
 - 3-3c. El hamiltoniano spin-dipolar
- 3-4. Las ecuaciones de CHF en la base atómica y las ecuaciones SCP
- 3-5. La convergencia de las ecuaciones SCP y las inestabilidades de HF

- 3-6. Estudio de las inestabilidades no-singlete en hidrocarburos planos no saturados
- 3-6a. Etileno
- 3-6b. Benceno
- 3-7. El cálculo de las componentes σ y π de los acoplamientos
- 3-8. Cálculos efectuados con el método MNDO
- 3-9. Estudio de inestabilidades no-reales
- 3-9a. Etileno CNDO/S
- 3-9b. Acetileno INDO

CAPITULO 4 : LA SUPERACION DE LAS INESTABILIDADES DE HF Y EL METODO SPPA

- 4-1. El cálculo de la energía de segundo orden en el formalismo de propagadores
- 4-2. El cálculo de los acoplamientos de spin-spin en el formalismo de propagadores
- 4-3. El método SPPA
- 4-3a. Generalidades
- 4-3b. Cálculo de las correcciones a las matrices A y B
- 4-3c. El cálculo de la LM
- 4-3d. Reglas de adición y N-representabilidad
- 4-3e. Propiedades del estado SPPA
- 4-4. Cálculo de constantes spin-spin en moléculas con funciones de onda inestables
- 4-4a. Método de cálculo
- 4-4b. Resultados obtenidos

REFERENCIAS

AGRADECIMIENTOS

ABREVIATURAS

AGP	Antisimetrized Geminal Power
AO	Atomic Orbital
BWPT	Brillouin-Wigner Perturbation Theory
BD	Brandow Diagram
CHF	Coupled Hartree-Fock
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
CONB	Complete Orthonormal Basis
CS	Closed Shell
DTGF	Double Time Green's Functions
EOM	Equation of Motion
EP	Electron Propagator
FP	Finite Perturbation
HD	Huggenholtz Diagram
HF	Hartree-Fock
IPM	Independent Particle Model
IPS	Independent Particle System
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
J	Constante de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
MBPT	Many-Body Perturbation Theory
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap
PHF	Projected Hartree-Fock
PUHF	Projected Unrestricted Hartree-Fock
PP	Polarization Propagator
ADM	Reduced Density Matrix
RHF	Restricted Hartree-Fock
RMI	Resonancia Magnética Nuclear
RPA	Random Phase Approximation
RSPT	Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory
SCF	Self-Consistent Field

SCP Self-Consistent Perturbation
SO Spin-Orbital
SOPPA Second Order Polarization Propagator Approximation
SPPA Self-consistent Polarization Propagator Approximation
TDHF Time Dependent Hartree-Fock
TF Transformada de Fourier
UHF Unrestricted Hartree-Fock
ph Particle-Hole
1M one-matrix
2M two-matrix
1PHP one particle-hole propagator

INTRODUCCION

La posibilidad de utilizar a las constantes de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear (brevemente J's) como medio para dilucidar determinadas estructuras o geometrías moleculares, ha sido ampliamente reconocida (1) desde los primeros días de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) (2). Más recientemente, la espectroscopía de RMN ha vuelto a adquirir gran notoriedad en aplicaciones de tomografía computada (3,4) debido fundamentalmente a su inocuidad sobre el cuerpo humano y también en aplicaciones biológicas para determinar e identificar ciertos núcleos en largas cadenas de aminoácidos (5). Esta espectroscopía provee tres parámetros fundamentales, a saber, los tiempos de relajación, los corrimientos químicos y las J's. Sólo nos ocuparemos de las últimas en este trabajo.

Lamentablemente, el cálculo teórico de estas constantes no ha evolucionado en forma pareja con las modernas técnicas experimentales (6). En realidad, podríamos afirmar que aún falta recorrer una gran parte del camino que conduce a estimaciones numéricas satisfactorias de las J's. El cálculo teórico es imprescindible para poder comprender los mecanismos de transmisión de los acoplamientos ya sea a través de canales σ ó π moleculares (7,8), o bien directamente entre núcleos a través del espacio (9). Este cálculo también es necesario en moléculas que por diversos motivos no son accesibles a la técnica experimental. Los resultados obtenidos para los acoplamientos spin-spin por medio del cálculo teórico pueden resumirse a la fecha de la siguiente manera:

Existen dos líneas de trabajo diferentes. En una de ellas se logra una razonable concordancia cuantitativa con los resultados experimentales utilizando funciones de onda ab-initio con bases muy extendidas e introduciendo correlación electrónica para el estado de referencia por medio de la interacción de configuraciones (CI). Las funciones de onda de este tipo, que son mucho más precisas que las que provee el modelo de partículas independientes (IPM) ó método de Hartree-Fock (HF), no son generalmente necesarias para reproducir cuantitativamente otras propiedades moleculares. Se han efectuado cálculos de ese tipo en las moléculas de hidrógeno (10) y ácido fluorhídrico (11). De los tres hamiltonianos de interacción entre los spines nucleares; contacto de Fermi, spin-orbital y spin-dipolar; siempre se ha asegurado que el de Fermi es el que da

mayor contribución si alguno de los núcleos interactuantes es de hidrógeno (6). Esta aseveración atribuida un tanto ligeramente a Ramsey (12), demostró no ser totalmente verdadera ya que en el cálculo de los acoplamientos H-H de los hidruros de la primera fila de la tabla periódica (agua, amoníaco y metano), es necesario incluir a los términos que no son de contacto (13,14) para reproducir el ordenamiento experimental de los mismos. Cálculos efectuados en el etano (15), en los hidruros de la segunda fila (16,17), en metilamina y metanol (18), dan también una buena concordancia con la experiencia dentro del mismo nivel de aproximación. En estos cálculos los hamiltonianos de interacción se introducen a través de la teoría de perturbaciones finitas (FP) (19,20) y la teoría de perturbaciones autoconsistente (SCP) (21). El gran requerimiento de tiempo de cómputos de estos cálculos tanto para la función de onda como para los acoplamientos hacen que los mismos sean sumamente costosos y limitados a moléculas pequeñas. Además de los arriba mencionados, solamente existe en la bibliografía otro cálculo de este tipo para la molécula de metanol (22).

Por el otro lado, desde los comienzos del cálculo teórico de los acoplamientos spin-spin, se tuvo conocimiento que con funciones de onda aproximadas podían obtenerse resultados cualitativamente correctos en una gran variedad de moléculas (23). Los métodos semiempíricos como el CNDO e INDO (24) demostraron ser capaces de reproducir diversas tendencias de los acoplamientos y algunos valores experimentales (24). Estos métodos reciben su nombre de las aproximaciones que se efectúan bajo ciertos razonamientos cualitativos (25) para simplificar el tiempo de cómputo de la misma en aproximadamente dos órdenes de magnitud. Los cálculos de los acoplamientos spin-spin dentro de esta línea, se realizan de acuerdo a esa aproximación al método de HF (26) e incluyendo la perturbación de los hamiltonianos lineales en el spin nuclear arriba mencionados, a través del método de HF acoplado (CHF) (27,28), es decir, calculando la corrección a la energía por medio de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger de segundo orden (29). Para el término de contacto de Fermi estos cálculos se efectúan por medio de la teoría FP (20) ya mencionada, y para los restantes usando el método SCP adaptado al método semiempírico particular (30). En todos los casos los cálculos obtenidos con el método CHF son equivalentes a los que se obtienen mediante los métodos TDHF ("Time Dependent Hartree-Fock") (31) y RPA ("Random Phase Approximation") con intercambio (32). Diversas parametrizaciones han sido utilizadas en este nivel semiempírico (33-34). Entre

otros, por ejemplo, el MINDO/3 (35), no mejora los resultados obtenidos con el INDO para los acoplamientos (36). En realidad, podemos afirmar que a pesar de las limitaciones que el INDO posee, fundamentalmente en lo que respecta a la influencia de los valores numéricos de los parámetros semiempíricos en el cálculo de las constantes de acoplamiento spin-spin (37,38), pero cuya aplicación no se halla limitada a moléculas pequeñas, ha demostrado un comportamiento satisfactorio para el cálculo de las J's. Sin embargo, este hecho no se repite para el cálculo de otras propiedades moleculares (35,39). Por ejemplo, el CNDO/S (40-42) y el INDO/S (43-45) reproducen razonablemente las energías y el ordenamiento de los orbitales moleculares, medidos experimentalmente a través del espectro de fotoelectrones; el MNDO (46,47) es muy adecuado para calcular una gran cantidad de propiedades moleculares como calores de formación y estructuras de equilibrio geométricas, donde francamente el INDO falla. Como dato ilustrativo de las ventajas computacionales de los métodos semiempíricos digamos que por ejemplo, para el cálculo de la función de onda de la molécula de benceno, el MNDO requiere unas veinte iteraciones de 7 segundos de CPU cada una, en una IBM 370/158, y es 300 veces más rápido que un ab-initio con una base de "mediana" calidad como la 4-31G (48). Las ventajas comparativas son aún mayores en moléculas más grandes donde las funciones de onda ab-initio de "buena" calidad se tornan prácticamente inaccesibles.

Dentro del trabajo concerniente a esta tesis, el interés por utilizar estos métodos semiempíricos aún no probados para el cálculo de las constantes de acoplamiento de spin-spin, surgió a partir de las bondades del método MNDO arriba citadas, y a partir de cálculos de la componente paramagnética del tensor de apantallamiento - vinculada al espectro RMN de la molécula - donde el CNDO/S y el INDO/S habían dado buenos resultados (49-51). El primer paso fue entonces construir un programa CNDO/S-INDO/S a partir de un programa CNDO/INDO (52) accesible, al igual que el MNDO (53), a través de la Universidad de Indiana. Posteriormente, se escribieron programas FORTRAN de cálculo de J's para los dos métodos, dentro de la aproximación SCP, teniendo en cuenta las especiales características de cada uno de ellos. Fue entonces, que al utilizar los mismos para el cálculo del término de Fermi, se encontró que los cálculos SCP no convergen (54,55) para un conjunto grande de moléculas cuya característica principal es que contienen un sistema de electrones π bien definido (etileno, acetileno, benceno, etc.). El estudio teórico de estas divergencias permitió relacionarlas con las inestabilidades del método de Hartree-Fock

restringido (RHF) (56-62). El método RHF resulta de aplicar el principio variacional, $\delta \langle H \rangle = 0$, al hamiltoniano molecular con núcleos fijos, utilizando como función de prueba un determinante de Slater de N funciones de una partícula, con las restricciones de que el mismo sea real, adaptado a la simetría espacial y autofunción de S^2 y S_z (en general, un singlete). Las condiciones de estabilidad para el método RHF son las que resultan de pedir $\delta^2 \langle H \rangle > 0$, y corresponden a tres problemas de valores propios denominados no-real, singlete y no-singlete; asociados respectivamente, a cada una de las restricciones mencionadas anteriormente. La interpretación física de la inestabilidad no-singlete hallada en el cálculo SCP no convergente del término de Fermi, es la siguiente: el operador de perturbación asociado a ese término, que es proporcional a $S_z \delta(\vec{r})$, abre la capa de spin en el cálculo perturbativo. La no convergencia es entonces, una manifestación que la situación no-singlete correspondiente a la apertura de la capa es energéticamente favorable. En realidad, la divergencia en sí misma no es un problema, ya que el sistema puede hacerse converger por diferentes medios (55). El problema consiste en que el sustento físico para realizar teoría de perturbaciones en CHF desaparece si el estado RHF perturbado, es un máximo o un punto de ensilladura. Estudiando en detalle las moléculas que presentan problemas tanto en el INDO/S (54) como en el MINDO (55), se observó que las inestabilidades no singlete provienen del sistema π de electrones, siendo el sistema σ estable. Para poder estudiar la transmisión de las componentes σ y π de las J's a través de estos subsistemas estable e inestable no-singlete se separó a las componentes J_σ y J_π de los acoplamientos (54,55), de acuerdo a una idea que se propone en este trabajo. La separación de componentes de los acoplamientos es un problema muy estudiado en nuestro grupo de investigación, habiendo dado lugar al llamado método PRMO ("Partially Restricted Molecular Orbitals") (63-66) y más tarde al IPPP ("Inner Projections of the Polarization Propagator") (67,68). A los efectos de los valores numéricos presentados en esta tesis, los tres métodos mencionados coinciden en sus resultados.

Para los términos orbital y dipolar de los acoplamientos de spin-spin se obtuvo también un resultado similar al obtenido para el de Fermi: los cálculos SCP de estos términos no son convergentes si los estados de HF de referencia son inestables no-real y no-singlete, respectivamente. Posteriormente, estos resultados se generalizaron para cualquier propiedad de segundo orden.

Para estos casos inestables debe buscarse un esquema alternativo a CHF (ó RPA) si es que pretendemos continuar haciendo cuentas, cualquiera sea la propiedad de segundo orden bajo estudio. Este problema excede el marco de la división de los cálculos teóricos hecha anteriormente ya que afecta tanto a los cálculos semiempíricos (54,55) como a los ab-initio (59). El método FP con CI y el de CHF comentados con anterioridad para cálculos ab-initio, tampoco son viables si el estado RHF de partida no es estable. Esta es una buena razón para que no existan cálculos de este tipo en el etileno y en el acetileno, debido a que ambas moléculas son inestables no-singlete (59) en forma casi independiente de la base utilizada.

La búsqueda de una respuesta adecuada a este problema constituye uno de los objetivos principales de este trabajo y, seguramente, el contexto donde se invirtió más esfuerzo. A partir de un cambio en el escenario matemático, esta búsqueda se orientó dentro del formalismo de funciones de Green (69,70) y de propagadores (71-74). Este lenguaje, junto con la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos y técnicas diagramáticas (75-79), ha comenzado a utilizarse en el problema molecular sólo recientemente. Una ventaja de este escenario es la posibilidad de un tratamiento sistemático de los efectos de correlación truncando la base de operadores de excitación y aproximando el estado fundamental (73,74). Las constantes de acoplamiento se obtienen directamente del propagador de polarización sin recurrir al cálculo de función de onda alguna. Por ejemplo, el método SPPA ("Self-Consistent Polarization Propagator Approximation") (80, 81) ó Σ TDHF ("Self-Consistent TDHF") (82), ha sido propuesto como una alternativa al método TDHF (83,94) ó RPA. La razón de esta propuesta se debe a la inconsistencia del método RPA en construir un propagador de polarización (PP) (73) con la matriz densidad reducida de dos partículas ($2M$) (85) correspondiente al estado de HF pero que es muy diferente a la que se obtiene como límite a tiempos iguales de ese PP (80-82). En SPPA la $2M$ así obtenida se utiliza para construir un nuevo PP hasta obtener autoconsistencia (82). Este método ya había sido utilizado para calcular las energías de excitación y otras propiedades moleculares (86-91). Para el término de contacto de Fermi, se lo utilizó con buenos resultados, solamente en cuatro moléculas diatómicas con funciones RHF estables: H_2 y HF (86); CO y CH^+ (92). Mientras que el PP obtenido a nivel RPA es consistente a primer orden en la correlación (73), el SPPA es consistente a segundo orden (93) si se incluyen las correcciones de dos partículas-dos agujeros (94).

Para estudiar el comportamiento del método SPPA frente al problema planteado, se escribió un programa FORTRAN adaptado al programa INDO/S mencionado anteriormente. Los resultados obtenidos en los cálculos INDO/S efectuados para el término de contacto de Fermi en etileno y acetileno son sencillamente sorprendentes (95): los valores carentes de significado físico en el nivel RPA se vuelven muy razonables en SPPA, especialmente la componente π de los acoplamientos que es la afectada en forma directa por la inestabilidad no-singlete. Esto demuestra la importancia de los efectos de correlación más allá de RPA cuando el estado HF de referencia es inestable, y concretamente la de los diagramas de segundo orden y efectos colectivos presentes en SPPA pero que no aparecen en RPA.

El tema central de esta tesis, pasa entonces por una discusión detallada de los motivos de no convergencia de los cálculos SCP de los acoplamientos de spin-spin con los métodos CNDO/S, INDO/S y MNDO - que aún no habían sido utilizados con ese objetivo -, su relación con las inestabilidades del método de RHF, la interpretación de las mismas en el esquema perturbativo y la propuesta del método SPPA como herramienta adecuada dentro del contexto del formalismo de propagadores, para superar el problema del cálculo de propiedades de segundo orden cuando el estado de Hartree-Fock de referencia es inestable. Los principales resultados originales obtenidos son las expresiones para los términos que no son de contacto en función del mismo propagador de polarización, la separación a todo orden independiente del grado de aproximación del cálculo de la energía de segundo orden en subproblemas de dimensión reducida (previamente estudiado - pero no para cada hamiltoniano - a nivel RPA (57)) y la definición de componentes J_σ y J_π de transmisión en moléculas con subsistemas σ y π ortogonales, a nivel RPA y SPPA.

En el capítulo 1 se presenta el problema molecular en su aproximación histórico-clásica, es decir en el lenguaje de funciones de onda y primera cuantificación. Se discute el modelo de HF y sus restricciones de simetría. Se define allí el formalismo de matriz densidad, en términos de funciones de onda, que se utilizará en todo el trabajo. Luego, se cambia el escenario matemático al de segunda cuantificación, para preparar el terreno a las funciones de Green de la ecuación de Schrödinger, la ecuación de Dyson y la de Bethe-Salpeter. También ahí se presentan las funciones de Green de dos tiempos, a partir de las cuales obtendremos las J's en forma directa.

En el capítulo 2 se estudia en detalle el propagador electrónico, la aproxima-

ción de Hartree-Fock en ese contexto y la posibilidad de extender la misma a los llamados ensembles de partículas independientes. Se discuten las características de extremo y de estabilidad de la misma para ese caso más general. También se estudia en detalle el propagador de polarización, de importancia fundamental para el cálculo de propiedades monoeléctricas. Se discuten aquí dos temas claves: el álgebra de super-operadores y la idea de conjuntos completos de operadores. Estas dos herramientas nos permiten efectuar una aproximación sistemática a la jerarquía infinita de ecuaciones diferenciales que representan a la ecuación de Schrödinger en el formalismo de funciones de Green. La aproximación RPA al PP es vista tanto desde este ángulo como desde el usual de desacoplar la ecuación de movimiento. Se resume la idea de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, Brillouin-Wigner y "Many-Body". Los diagramas de Huggenholtz y de Brandow nos dan una representación gráfica de la ecuación de Dyson del propagador electrónico, de la de Bethe-Salpeter del propagador de una partícula-un agujero y de las autoenergías respectivas. La aproximación de segundo orden al PP en términos diagramáticos y algebraicos nos permite una interpretación clara del método SPPA.

En el capítulo 3 se discute en detalle el método de HF acoplado y en el capítulo 4 el método SPPA.

En los dos últimos capítulos se desarrolla el grueso de los temas centrales que constituyen los resultados tangibles de este trabajo. Algunos de los mismos han sido publicados en las referencias (54), (55) y (95); mientras que otros se encuentran en proceso de preparación de los manuscritos respectivos.

CAPITULO 1: EL PROBLEMA MOLECULAR EN PRIMERA Y SEGUNDA CUANTIFICACION

1-1. El modelo de partículas independientes

El hamiltoniano de un sistema de N partículas idénticas puede escribirse

$$H = H_0 + \sum_i H_i + \sum_{i < j} H_{ij} \quad (1-1)$$

donde H_0 es una constante, H_i es un término que solo involucra a la partícula i y H_{ij} describe la interacción entre las partículas i y j. Usualmente el hamiltoniano no contiene operadores de más de dos partículas. Si por ejemplo

$$H_0 = \sum_{A < B} Z_A Z_B R_{AB}^{-1}$$

$$H_i = \sum_A Z_A e \left| \bar{R}_A - \bar{r}_i \right|^{-1} - \hbar^2 \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (1-2)$$

$$H_{ij} = e^2 r_{ij}^{-1}$$

este hamiltoniano representa a un sistema de N electrones en una molécula con núcleos fijos. Esta aproximación conocida con el nombre de Born-Oppenheimer (96), se utiliza comúnmente en el problema molecular y a los efectos de este trabajo no es primordial entrar en una discusión detallada de la misma. El problema fundamental en una aproximación cuántica no relativista, consiste en resolver la ecuación de Schrödinger para la función de onda de N partículas Ψ

$$H \Psi = E \Psi \quad (1-3)$$

a fin de obtener los estados estacionarios del sistema. Históricamente, este problema se atacó fundamentalmente, utilizando el principio variacional de Ritz (97,98)

$$\delta \langle H \rangle = \delta \langle \Phi | H \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \quad (1-4)$$

para un estado aproximado Φ . En un modelo de partículas independientes, la función de onda Ψ se factoriza en un producto de funciones sobre cada una de las partículas, denominado producto de Hartree (99). Para el caso de un sistema de N fermiones, el principio de Pauli se tiene en cuenta en forma automática si se proyecta este producto para obtener su componente antisimétrica

$$D = (N!)^{-1/2} A [\mu_1(1) \mu_2(2) \dots \mu_N(N)] \quad (1-5)$$

donde A es el operador de antisimetrización ($A^2 = A^\dagger = A$). La función D propuesta se denomina determinante de Slater, y aparece como la función de prueba natural, a utilizar en el principio variacional, dentro del modelo de partículas independientes (IPM) para un sistema de N fermiones. Las funciones μ_k son funciones de una partícula, es decir pertenecen al espacio de Hilbert de una partícula \mathcal{H}^1 . En (1-5) hemos introducido coordenadas de spin-espaciales $i \equiv x_i \equiv \bar{r}_i, z_i$. Los μ_k se denominan spin-orbitales (SO)

$$\mu_k(i) = \varphi_k^+(\bar{r}_i) \alpha(z_i) + \varphi_k^-(\bar{r}_i) \beta(z_i) \quad (1-6)$$

Cada SO puede contener, en el caso más general, dos funciones espaciales φ_k^+ y φ_k^- asociadas a las componentes α y β del spin electrónico. Si ambas no son nulas el SO no será autofunción de S_z . El conjunto de SO que aparecen en el determinante de Slater generan un subespacio M_N del espacio de Hilbert de N partículas, caracterizado por un operador de proyección

$$\gamma = |\mu\rangle \langle \mu| \mu\rangle^{-1} \langle \mu|; \quad \gamma^2 = \gamma^\dagger = \gamma \quad \text{Tr } \gamma = N \quad (1-7)$$

donde $|\mu\rangle$ es la matriz fila que contiene a los SO

$$|\mu\rangle \equiv \mu = (\mu_1 \mu_2 \dots \mu_N) \quad (1-8)$$

Si efectuamos una transformación lineal no singular

$$\mu' = \mu a \quad \det a \neq 0 \quad (1-9)$$

el nuevo determinante de Slater es

$$D' = D \det \alpha \quad (1-10)$$

o sea, que salvo un factor de normalización sigue siendo el mismo. Esto significa que D está esencialmente determinado por la variedad lineal M_N caracterizada por el operador de proyección δ asociado a ese subespacio. Sin pérdida de generalidad podemos elegir el conjunto u_k ortonormal, la matriz métrica es $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$ y el kernel del operador de proyección puede escribirse como

$$\delta(1,2) = |u(1)\rangle\langle u(2)| = \sum_k u_k(1) u_k^*(2) \quad (1-11)$$

Esta cantidad se conoce con el nombre de matriz densidad (ó invariante) de Fock-Dirac (93,100) y enseguida volveremos sobre ella.

1-2. Formalismo de matriz densidad

La mecánica cuántica puede pensarse como un caso particular de la estadística cuántica donde el operador densidad ρ se utiliza para calcular los valores de expectación de los operadores A , por medio de un álgebra de trazas (101)

$$\langle A \rangle = \text{Tr } \rho A \quad \text{Tr } \rho = 1 \quad (1-12)$$

Aunque toda nuestra formulación será en el cero absoluto, este operador nos permite extender el formalismo para el caso dependiente de la temperatura. Por ejemplo, para un estado mixto

$$\rho = \sum_k \omega_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \quad (1-13)$$

donde $H|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle$ y ω_k son las probabilidades de cada estado ($0 \leq \omega_k \leq 1$, $\sum_k \omega_k = 1$) y que, por ejemplo, para un ensemble canónico

$$\omega_k = e^{-\beta E_k} \cdot \left[\sum_i e^{-\beta E_i} \right]^{-1} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (1-14)$$

Una condición necesaria y suficiente para que ρ corresponda a un estado puro es (102)

$$\text{Tr } \rho^2 = \text{Tr } \rho \quad (1-15)$$

siendo en general $\text{Tr } \rho^2 \leq \text{Tr } \rho$. Si introducimos la siguiente notación

$$\mathbf{X} \equiv x_1, x_2, \dots, x_N \quad d\mathbf{X} \equiv dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (1-16)$$

el kernel del operador densidad se escribe

$$\rho(\mathbf{X}', \mathbf{X}) = \sum_k \omega_k \Psi_k^*(1' 2' \dots N') \Psi_k(1 2 \dots N) \quad (1-17)$$

y se lo denomina matriz densidad. Utilizando la notación

$$d\mathbf{X}_i = dx_1 dx_2 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_N \quad (1-18)$$

$$d\mathbf{X}_{i;j} = dx_1 dx_2 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_{j-1} dx_{j+1} \dots dx_N ; \text{ etc.}$$

podemos introducir matrices densidad reducidas (ADM) de orden j (para un estado puro Ψ)

$$\Gamma^{(j)}(1' 2' \dots j'; 1 2 \dots j) = \binom{N}{j} \int \Psi^*(1' 2' \dots j' (j+1) \dots N) \Psi(1 2 \dots j (j+1) \dots N) d\mathbf{X}_{1 2 \dots j} \quad (1-19)$$

Por definición son todas hermiticas y semidefinidas positivas. Son importantes las de orden uno y dos, usualmente conocidas como "one-matrix" (1M) y "two-matrix" (2M), respectivamente

$$\chi(1'; 1) = N \int \Psi^*(1' 2 \dots N) \Psi(1 2 \dots N) d\mathbf{X}_1 \quad (1-20)$$

$$\Gamma^{(1'2'; 12)} = \binom{N}{2} \int \Psi^* (1'2'3 \dots N) \Psi (123 \dots N) d\mathfrak{X}_{12} \quad (1-21)$$

Las ADM se relacionan por la fórmula

$$\Gamma^{(j)}(1'2' \dots j'; 12 \dots j) = \frac{j+1}{N-j} \int \Gamma^{(j+1)}(1'2' \dots j'(j+1); 12 \dots j(j+1)) dx_{j+1} \quad (1-22)$$

y son antisimétricas en cada conjunto de índices. De la definición obtenemos para la normalización

$$\text{Tr } \Gamma^{(j)} = \int \Gamma^{(j)}(12 \dots j; 12 \dots j) dx_1 dx_2 \dots dx_j = \binom{N}{j} \quad (1-23)$$

Sea $W = W^\dagger$ un observable cualquiera. Entonces

$$W = W_0 + \sum_i W_i + \sum_{i < j} W_{ij} + \sum_{i < j < k} W_{ijk} + \dots \quad (1-24)$$

es la suma de operadores de cero, una, dos, tres, ..., partículas. El valor de expectación de W en el estado Ψ resulta ser

$$\langle W \rangle = W_0 + \text{Tr } W_1 \gamma(1'; 1) + \text{Tr } W_{12} \Gamma(1'2'; 12) + \text{Tr } W_{123} \Gamma^{(3)} + \dots \quad (1-25)$$

es decir, que para calcular el valor medio de un operador de hasta j partículas alcanza con conocer la ADM de orden j , ya que las demás que aparecen en (1-25) son de orden menor y pueden obtenerse a partir de ésta mediante (1-22). Las ADM pueden pensarse como kernels de los operadores densidad reducidos que se definen a partir de (103,104)

$$\Gamma_{op}^{(j)}(\Psi) = \binom{N}{j} L_N^j |\Psi\rangle \langle \Psi| \quad (1-26)$$

donde los L_N^j se denominan operadores de reducción y son los que conectan operadores

asociados a espacios de N partículas con operadores asociados a espacios de j partículas, tal que $j \leq N$.

Si desarrollamos la 1M en una base de SO $\{\mu_k\}$, tenemos que como γ es hermitica

$$\gamma(1'; 1) = \sum_{k, l} \mu_k(1') \gamma_{kl} \mu_l(1) = \sum_k \mu_k^*(1') n_k \mu_k(1) \quad (1-27)$$

donde los μ_k se denominan orbitales naturales y son los que diagonalizan la 1M, mientras que los n_k se denominan números de ocupación y son los autovalores de la misma. Si la función de onda $\tilde{\Psi}(12 \dots N)$ es un determinante D , la 1M resulta (85)

$$\gamma_{SD}(1'; 1) = \sum_k \mu_k(1') \mu_k^*(1) \quad (1-28)$$

y reobtenemos el invariante de Fock-Dirac de la (1-11). Por lo tanto la 1M del determinante D es el kernel del operador de proyección γ sobre el subespacio generado por los SO μ_k que conforman D . Comparando (1-28) y (1-27) vemos también que los μ_k son orbitales naturales con números de ocupación iguales a uno. La 2M del determinante de Slater D resulta ser (85)

$$\Gamma_{SD}(1'2'; 12) = \frac{1}{2!} \det \begin{bmatrix} \gamma_{SD}(1'; 1) & \gamma_{SD}(1'; 2) \\ \gamma_{SD}(2'; 1) & \gamma_{SD}(2'; 2) \end{bmatrix} \quad (1-29)$$

y en general (85)

$$\Gamma_{SD}^{(k)}(1'2' \dots k'; 12 \dots k) = \frac{1}{k!} \det [\gamma_{SD}(i'; j)] \quad (1-30)$$

En el modelo IPM la 1M alcanza para generar las de todo orden.

Físicamente, podemos interpretar la parte diagonal de las RDM de un estado cualquiera $\tilde{\Psi}$. Por ejemplo, el operador densidad en la representación de Schrödinger es

$$\gamma_{OP}(x) = \sum_{i=1}^N \delta(x-x_i) \quad (1-31)$$

y su valor de expectación en $\tilde{\Psi}$

$$\langle \Psi | Y_{op}(x) \Psi \rangle = \text{Tr} \rho Y_{op}(x) = Y(x, x) \quad (1-32)$$

resulta ser la parte diagonal de la "one-matrix".

Volviendo al resultado de (1-25) para $\langle W \rangle$, y si como es el caso corriente no relativista, W no contiene operadores de más de dos partículas; vemos que es posible obtener la información física del sistema conociendo tan sólo la 2M. Este hecho permite plantear una alternativa al cálculo tradicional de la función de onda. Si pudiéramos determinar condiciones necesarias y suficientes para que una matriz dada sea 2M de un sistema de N partículas, podríamos diseñar métodos que sin calcular directamente la función de onda, nos dieran los valores de los observables. Para la 1M el problema ha sido resuelto. Se ha demostrado que dada una matriz \mathcal{C} es condición necesaria y suficiente para que sea 1M de un sistema de N partículas que $1 - \mathcal{C} \gg 0$ (105) ó, en forma equivalente, que todos sus autovalores sean a lo sumo uno. Para la 2M el problema ha sido estudiado en profundidad pero aún permanece abierto ya que sólo se conocen algunas condiciones necesarias (106). Este problema se conoce en la bibliografía como el de la N -representabilidad.

1-3. El método de Hartree-Fock

La utilización del principio variacional para el determinante de Slater D conduce a las ecuaciones de Hartree-Fock (HF) (25)

$$H_{ef}(1) \mu_k(1) = \mu_k(1) \epsilon_k \quad (1-32)$$

donde H_{ef} es el hamiltoniano efectivo de una partícula

$$H_{ef}(1) = H_1 + \int dx_2 H_{12} (1 - P_{12}) \gamma_{SD}(2'; 2) \quad (1-33)$$

los ϵ_k se denominan energías orbitales y, físicamente, el teorema de Koopman (107) los relaciona con los potenciales de ionización del sistema. Los μ_k solución de (1-32) se

denominan spin-orbitales canónicos. Es importante recalcar que el determinante de Slater D depende sólo de la variedad lineal M_N asociada con μ y no de las funciones individuales μ_k . El aspecto esencial de las ecuaciones de HF consiste en que M_N sea estacionaria respecto a H_{ef} . El hamiltoniano efectivo es un operador de una partícula, pero que depende de la solución a través de la LM. Por lo tanto, las ecuaciones de HF deben resolverse en forma autoconsistente.

Si reemplazamos en D un SO canónico μ_i por otro μ_a perteneciente al complemento ortogonal $1 - Y$ del operador de proyección Y asociado a M_N , llamado subespacio vacante, obtenemos un nuevo determinante D_i^a que satisface

$$\langle D_i^a | H D \rangle = 0 \quad (1-34)$$

Este resultado conocido como el teorema de Brillouin (108), también caracteriza al determinante D que hace extrema la energía.

El problema de HF molecular suele resolverse introduciendo una base $\Phi = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_M)$ $M \gg N$, de funciones linealmente independientes, tal que $\mu = \Phi C$, usualmente funciones hidrogenoides (28), gaussianas (49,109-111) u orbitales de Slater (23,112), que corresponden a orbitales atómicos (AO) centrados en cada núcleo. Para obtener soluciones exactas en el límite de HF es necesario que la base sea completa, es decir, $M \rightarrow \infty$. En esta base atómica no ortogonal, el H_{ef} de (1-33) resulta ser

$$H_{\mu\nu}^{ef} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [(\mu\nu, \lambda\sigma) - (\mu\sigma, \lambda\nu)] P_{\lambda\sigma} \quad (1-35)$$

$$H_{\mu\nu} = \int dx_1 \phi_\mu^*(1) H_1 \phi_\nu(1) \quad (1-36)$$

$$(\mu\nu, \lambda\sigma) = \iint \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) H_{12} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2) dx_1 dx_2 \quad (1-37)$$

y $P_{\lambda\sigma}$ son los elementos de matriz de la LM en esta base, llamada matriz de "bondorder"

$$Y = |\mu\rangle \langle \mu| = |\Phi\rangle \langle C^T \langle \Phi| = |\Phi\rangle \langle P \langle \Phi| \quad (1-38)$$

Las ecuaciones de HF en esta base con métrica $S = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ resultan ser

$$\sum_{\nu=1}^M (H_{\mu\nu}^{ef} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (1-39)$$

y se conocen con el nombre de ecuaciones de Roothaan (113).

En la bibliografía existe una gran cantidad de métodos, denominados semiempíricos, que resultan de efectuar una cantidad de aproximaciones y simplificaciones al operador de Fock ó hamiltoniano efectivo de (1-35). Estas aproximaciones tienen generalmente justificaciones de tipo cualitativo (24) y radican en la introducción de un conjunto de parámetros (no siempre los mismos en todos los métodos) que se eligen para que algunas propiedades del estado fundamental, como calores de formación, momentos dipolares, etc.; reproduzcan sus valores experimentales. Entre los más conocidos podemos citar al CNDO (23), INDO (23), INDO/S (43), MINDO/3 (35), MNDO (46), HAM/3 (114) y PRODO (115). En contraposición, los denominados métodos ab-initio resuelven las ecuaciones de Roothaan sin ningún tipo de aproximaciones, pero sí truncando la base de AO. En trabajos anteriores (37,38) hemos discutido en detalle las limitaciones y ventajas de este tipo de métodos semiempíricos, especialmente en lo que respecta al cálculo de constantes de acoplamiento spin-spin nuclear. De todas maneras, no vamos a entrar aquí en una descripción detallada de estos métodos ó de los distintos programas de cómputo tanto ab-initio (116), INDO (52) ó MNDO (53) que fueron utilizados en este trabajo pero que no hacen al tema central del mismo.

1-4. La implementación del método de Hartree-Fock molecular

Para la discusión de esta implementación es importante el siguiente resultado que concierne a las simetrías autoconsistentes. Si el sistema posee ciertas simetrías contenidas en el hamiltoniano, la hipótesis de que los SC canónicos estén "adaptados a la simetría" es siempre autoconsistente y corresponde a un extremo de la energía (117). Por SC adaptados a la simetría entendemos funciones de una partícula que forman bases de las representaciones irreducibles del grupo de simetría y que no necesariamente posean toda la simetría del hamiltoniano. Por ejemplo, en el problema del átomo de hidrógeno el hamiltoniano tiene simetría esférica, es invariante rotacional. Sin embargo, las soluciones de tipo p ó d no la tienen (las de tipo s sí) pero forman representacio

nes irreducibles de dimensión tres y cinco del grupo de simetría asociado, en este caso, el de las rotaciones. La hipótesis autoconsistente se refiere al hecho de que si introducimos funciones adaptadas a la simetría en el ciclo autoconsistente de resolución de las ecuaciones de HF, las funciones solución del problema permanecerán adaptadas a la simetría. Esta solución corresponde a un extremo de la energía. Si además corresponde a un mínimo (los requisitos para que sea un mínimo dependen de $\int^2 \langle H \rangle$ y los veremos en detalle más adelante) queda por saber si este valor extremo es el mínimo absoluto (mínimo de los mínimos) ó un mínimo local.

Este resultado puede formalizarse de la siguiente manera (118): Sea Λ una constante de movimiento

$$[\Lambda, H]_- = 0 \quad (1-40)$$

Sea D un determinante adaptado a la simetría Λ

$$\Lambda D = \lambda D \quad (1-41)$$

entonces

$$[H_{ef}(D), \Lambda]_- = 0 \quad (1-42)$$

el hamiltoniano efectivo construido con las mismas funciones que D conmuta con Λ y entonces sus autofunciones son subespacios invariantes por Λ que están caracterizados por los autovalores λ_j de la misma constante de movimiento. Para la función de onda exacta $\tilde{\Psi}$, la relación $\Lambda \tilde{\Psi} = \lambda \tilde{\Psi}$ es consecuencia de $[H, \Lambda]_- = 0$ ya que $H \tilde{\Psi} = E \tilde{\Psi}$. Sin embargo, si reemplazamos la ecuación de Schrödinger por el principio variacional (1-4) para una función aproximada D , nadie garantiza que sea cierta $\Lambda D = \lambda D$. Luego, esta última debe considerarse como una restricción que necesariamente aumenta la energía $\langle H \rangle$. En base a estas discusiones es conveniente clasificar los diferentes esquemas que usualmente se utilizan para resolver el problema de HF molecular. El esquema de HF convencional ó HF restricto (RHF) consiste en partir de las siguientes dos ecuaciones

$$\int \langle D | H D \rangle = 0 \quad \Lambda D = \lambda D \quad (1-43)$$

con la normalización $\langle D | D \rangle = 1$. De acuerdo a lo expuesto anteriormente, vemos que el extremo relativo que obtenemos está adaptado a la simetría Λ . Si se deja de lado la restricción de simetría y se utiliza sólo el principio variacional

$$\delta \langle D | H D \rangle = 0 \quad (1-44)$$

se obtiene el esquema de HF irrestricto (UHF) y la solución D correspondiente al mínimo absoluto de $\langle H \rangle$, lamentablemente, pierde en el caso general las propiedades de simetría, ya que los SO canónicos resultan no adaptados a la simetría. Si ese es el caso, decimos entonces, que existe un "dilema de simetría" (25,119,120) en el esquema de HF. Si uno busca el mínimo absoluto de la energía, pierde generalmente las propiedades de simetría para la función aproximada D , del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger; y si uno mantiene las propiedades de simetría, la energía aumenta considerablemente debido a esta restricción.

En el modelo IPM, suponemos que cada partícula se mueve en el campo promedio autoconsistente generado por todas las demás. Esta interacción efectiva es un operador de una partícula y está representada por el H_{ef} de (1-33). En esta aproximación estamos despreciando las correlaciones entre los movimientos de las partículas, sus colisiones, etc. Una medida de este error, viene dada por la energía de correlación que se define como (25)

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{RHF} \quad (1-45)$$

donde E_{exacta} es la energía exacta en el límite no relativista y E_{RHF} es la energía del modelo de HF con las restricciones de simetría impuestas. La energía de correlación es generalmente del orden del 1% de la energía total (25), pero su importancia reside en que ese es el orden de interés de las energías involucradas en los procesos químicos.

Pueden reestablecerse las propiedades de simetría a partir del esquema UHF eligiendo, mediante un operador de proyección Q_k , una componente adecuada de la función D . La función $D_k = Q_k D$, sigue asociada al modelo IPM en el sentido que está unívocamente asociada a un producto de Hartree, pero, no tiene determinante de Slater correspondiente. Este modelo se conoce como UHF proyectado (PUHF). Una posibilidad aún más interesante es la de optimizar $\langle H \rangle$ con respecto a D_k , vía principio variacional. Este esquema sugerido por Löwdin (121), recibe el nombre de HF proyectado (PHF). Una implementación del mismo es el método GVB ("Generalized Valence Bond") (122).

En cálculos moleculares es usual utilizar determinantes de Slater formados por spin-orbitales que contienen solo una función de spin α ó β . Esto corresponde a electrones con spines antiparalelos y funciones espaciales diferentes. Este esquema recibe el nombre de DOOS ("Different Orbitals for Different Spins") y el determinante resultante es una autofunción de S_z pero no de S^2 , el spin total del sistema de N partículas. Si la simetría de spin se reestablece por proyección, tenemos entonces un caso particular de PHF, con spin-orbitales no totalmente generales.

El modelo RHF en moléculas involucra tres tipos de restricciones de simetría sobre el determinante de Slater: que sea real, que esté adaptado a la simetría espacial y que sea una autofunción de S^2 y S_z . Pedir que el determinante sea real es equivalente a pedir que también los SO sean reales. En efecto, consideremos un conjunto de SO funciones complejas de χ^1 ; luego, si el determinante formado con los $\{\mu_i\}$ es real, el determinante formado con los $\{\mu_i^*\}$ también lo es y en consecuencia, existe U , unitaria que satisface

$$\mu U = \mu^* \quad (1-46)$$

donde $\mu = (\mu_1 \mu_2 \dots \mu_N)$ y $\mu^* = (\mu_1^* \mu_2^* \dots \mu_N^*)$ son matrices fila de los SO. Puede demostrarse que U es también simétrica y por lo tanto existe $V^2 = U$ con V simétrica y unitaria. Luego, de (1-46)

$$\mu V = \mu^* V^\dagger = (\mu \widetilde{V})^* = (\mu V)^* \quad (1-47)$$

En consecuencia, vemos que siempre existe $\Phi = \mu V$, real, cualquiera sea μ .

Con respecto a la simetría de spin podemos distinguir varios casos. Si la molécula posee un número N par de electrones y queremos que el determinante sea un singlete, elegimos

$$D = (N!)^{-1/2} A \left[\varphi_1 \alpha(1) \cdot \varphi_1 \beta(2) \cdot \varphi_2 \alpha(3) \varphi_2 \beta(4) \cdots \varphi_{N/2} \alpha(N-1) \cdot \varphi_{N/2} \beta(N) \right] \quad (1-48)$$

que posee pares de electrones con idéntica parte espacial y spines antiparalelos. Este determinante se denomina de capa cerrada ó "closed-shell" (CS-RHF). Para una molécula con un número impar $N+1$ de electrones podemos construir determinantes que correspondan a un doblete agregando en el determinante D de (1-48) un SO: $\phi \cdot \alpha(N+1)$, ($S=+\frac{1}{2}$) ó bien: $\phi \cdot \beta(N+1)$, ($S=-\frac{1}{2}$). Si hay dos electrones no apareados podemos construir un singlete y un triplete (23). Estas configuraciones se denominan de capa abierta ó "open-shell" (OS-RHF) y existen métodos para tratarlas como el del operador de acoplamiento de Roothaan (123). Tanto en CS-RHF como en OS-RHF los cálculos se realizan generalmente manteniendo las restricciones de SO reales y adaptados a la simetría espacial. Esta última restricción se implementa en los cálculos introduciendo como SO de la primera iteración a las autofunciones del hamiltoniano H_1 de (1-33).

Como ejemplo de los distintos esquemas del método de HF molecular discutidos arriba, estudiaremos el caso de la molécula de hidrógeno. Esta molécula es un sistema de dos electrones y por lo tanto el determinante más general que podemos escribir es de la forma

$$\Psi(1,2) = \Psi(1)\phi(2) - \phi(1)\Psi(2) \quad (1-49)$$

donde $\Psi = \Psi_+ \alpha + \Psi_- \beta$ y $\phi = \phi_+ \alpha + \phi_- \beta$, son SO generales pero reales. Reemplazando en (1-49) obtenemos la función de spin-UHF

$$\begin{aligned} \Psi_{UHF} = & \frac{1}{2} (\Psi_+ \phi_- + \phi_- \Psi_+ - \phi_+ \Psi_- - \Psi_- \phi_+) (\alpha\beta - \beta\alpha) + (\Psi_+ \phi_+ - \phi_+ \Psi_+) \alpha\alpha \\ & + \frac{1}{2} (\Psi_+ \phi_- - \phi_- \Psi_+ - \phi_+ \Psi_- + \Psi_- \phi_+) (\alpha\beta + \beta\alpha) + (\Psi_- \phi_- - \phi_- \Psi_-) \beta\beta \end{aligned} \quad (1-50)$$

Como puede apreciarse resulta ser la suma de un singlete y de tres tripletes con $m_s = 1, 0, -1$, respectivamente. Esta función también puede escribirse

$$\Psi_{\text{UHF}} = A(\psi_+ \alpha, \phi_- \beta) - A(\phi_+ \alpha, \psi_- \beta) + A(\psi_+ \alpha, \phi_+ \alpha) + A(\psi_- \beta, \phi_- \beta) \quad (1-51)$$

Si hacemos PUHF y seleccionamos la componente singlete resulta

$$\Psi_{\text{PUHF}} = Q \Psi_{\text{UHF}} = \frac{1}{2} (\psi_+ \phi_- + \phi_- \psi_+ - \phi_+ \psi_- - \psi_- \phi_+) (\alpha \beta - \beta \alpha) \quad (1-52)$$

donde Q es un operador de proyección adecuado. El modelo PHF corresponde a utilizar (1-52) como función de prueba en el principio variacional. Si hacemos DGDS, tenemos SO α ó β ; luego, $\psi_- = \phi_+ = 0$

$$\Psi_{\text{DGDS}} = \frac{1}{2} (\psi_+ \phi_- + \phi_- \psi_+) (\alpha \beta - \beta \alpha) + \frac{1}{2} (\psi_+ \phi_- - \phi_- \psi_+) (\alpha \beta + \beta \alpha) \quad (1-53)$$

que corresponde a un singlete y la componente $m_s = 0$ de un triplete. Finalmente, obtenemos la función RHF de capa cerrada (CS-RHF) eligiendo $\psi_+ = \phi_-$

$$\Psi_{\text{RHF}} = \psi_+ \psi_+ (\alpha \beta - \beta \alpha) \quad (1-54)$$

1-5. Hamiltonianos magnéticos y constantes de acoplamiento spin-spin nuclear

Las constantes de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear en una molécula son, por definición, propiedades de segundo orden en la energía, es decir, se definen a partir de la corrección a segundo de la energía debido a la presencia de los momentos magnéticos nucleares (1,2)

$$E_{\text{AB}} = h \bar{I}_A \cdot \bar{J}_{\text{AB}} \cdot \bar{I}_B \quad (1-55)$$

En general sólo estaremos interesados en la parte isótropa del tensor ya que experimentalmente estas constantes suelen medirse en fase líquida isótropa. Luego

$$J_{AB} = \frac{1}{3} \text{Tr} \bar{J}_{AB} \quad (1-56)$$

Los hamiltonianos de interacción magnética que tratados perturbativamente dan una energía del tipo (1-55), deben ser lineales en el spin nuclear. Las interacciones de este tipo corresponden a correcciones relativistas que no pueden obtenerse de la ecuación de Schrödinger. Por lo tanto una deducción rigurosa de estos hamiltonianos de interacción debe basarse en un modelo relativista del electrón, es decir, de la ecuación de Dirac. No entraremos aquí en detalle a discutir esa deducción (124) y sólo nos limitaremos a enumerar los distintos hamiltonianos que aparecen. Estos son: el hamiltoniano de contacto de Fermi

$$h_F(A) = -\frac{8\pi}{3} g \beta \hbar \gamma_A \bar{S} \cdot \bar{I}_A \delta(\bar{r} - \bar{r}_A) \quad (1-57)$$

el hamiltoniano de interacción spin-orbital (u orbital-dipolar)

$$h_{SO}(A) = -g \beta \hbar \gamma_A \bar{I}_A \cdot \bar{L}_A |\bar{r} - \bar{r}_A|^{-3} \quad (1-58)$$

y finalmente, el hamiltoniano de spin-dipolar (ó dipolar-dipolar)

$$h_{SD}(A) = -g \beta \hbar \gamma_A \left[3 \bar{S} \cdot \bar{r}_A \bar{I}_A \cdot \bar{r}_A r_A^{-5} - r_A^{-3} \bar{S} \cdot \bar{I}_A \right]; \bar{r}_A \equiv \bar{r} - \bar{r}_A > 0 \quad (1-59)$$

Las distintas constantes que aparecen son

$$g \approx 2 \quad : \text{factor } g \text{ electrónico}$$

$$\beta = \frac{e \hbar}{2 m c} \quad : \text{magnetón de Bohr} \quad (1-60)$$

$$\gamma_A \quad : \text{factor giromagnético del núcleo } A \quad (\vec{\mu}_A = \hbar \gamma_A \vec{I}_A)$$

En su descripción fenomenológica, Ramsey (12) obtuvo estos mismos hamiltonianos más otro término bilineal en el spin nuclear, que tiene por lo tanto, una contribución de orden uno a la energía. Sin embargo, esta contribución es despreciable ya que a partir de la ecuación de Dirac puede demostrarse que el orden de magnitud de la misma es mucho menor que la de los otros tres hamiltonianos lineales en el spin nuclear.

1-6. Segunda cuantificación

En la mayor parte de la bibliografía que se refiere al problema molecular, se utilizan determinantes de Slater para expresar funciones de onda antisimétricas del sistema de N partículas, y expresiones diferenciales ó matriciales para representar al hamiltoniano. Sólo recientemente (71), el lenguaje de segunda cuantificación (125) se ha considerado en el problema atómico y molecular. Originalmente, este formalismo fue introducido en problemas físicos que involucran la creación ó destrucción de partículas, fotones ó fonones. Aunque esto no ocurre en la mayoría de los problemas moleculares, los operadores de creación y destrucción de electrones son una herramienta de gran utilidad en función de los cuales, los estados cuánticos, los operadores, conmutadores y valores medios, se pueden expresar convenientemente. La idea básica proviene de considerar que en el desarrollo para la función de onda exacta de una partícula

$$\Psi(x,t) = \sum_i u_i(x) a_i(t) \quad (1-61)$$

los coeficientes $a_i(t)$ son operadores en lugar de simples números. Esto implica que en (1-61) $\Psi(x,t)$ es también un operador, que particularmente denominaremos campo fermiónico. Igual que antes los SO $\{u_i\}$ forman una base completa y ortonormal del espacio de Hilbert de una partícula γ_0^1 . Consideremos también los operadores adjuntos a_i^\dagger . La estadística de Fermi se introduce postulando que a tiempos iguales

$$[a_i^\dagger, a_j]_+ = \delta_{ij} \quad (1-62)$$

mientras que $[a_i^\dagger, a_j^\dagger]_+ = [a_i, a_j]_+ = 0$. Estas reglas son suficientes para determinar bases del espacio de Hilbert sobre el que actúan estos operadores. En ese sentido se dice que los a_i^\dagger son generadores de un álgebra de Grassman. El efecto de estos operado-

res sobre el estado de vacío

$$a_i^\dagger |vac\rangle = |i\rangle \quad (1-63)$$

es crear un electrón en el SO μ_i . Análogamente, un estado de N partículas (debidamente antisimetrizado) se fabrica

$$a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger \dots |vac\rangle = |ijk\dots\rangle \quad (1-64)$$

y corresponde a un determinante de Slater en la representación $|x\rangle$. El estado $\Psi^\dagger(x)|vac\rangle$ corresponde a un electrón en la configuración $x \equiv \bar{r}, s, \dots$. El operador número de partículas es (126)

$$N_{op} = \sum_i n_i = \sum_i a_i^\dagger a_i \quad (1-65)$$

donde los n_i son los operadores número de ocupación. En el lenguaje de segunda cuantificación es más cómodo trabajar en la representación de Heisenberg de los operadores, donde al contrario que en la representación de Schrödinger, los operadores dependen del tiempo y los estados son independientes del mismo (28). El valor de expectación de los operadores en función del tiempo es idéntico en ambas representaciones. En la de Heisenberg, los operadores evolucionan de acuerdo a la ecuación de movimiento (EOM) (127)

$$i\hbar \frac{\partial A(t)}{\partial t} = [A(t), H] \quad (1-66)$$

Esta ecuación es válida también para operadores en segunda cuantificación. Para pasar un operador de primera a segunda cuantificación, la idea es pedir que los valores medios de los operadores entre estados correspondientes sean los mismos, por ejemplo, entre $|ijk\dots\rangle$ y el determinante de Slater asociado. De esta manera se obtiene una correspondencia que para operadores de una y dos partículas (74) puede escribirse

$$H = \int dx_1 \Psi^\dagger(x_1) H_1 \Psi(x_1) + \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \Psi^\dagger(x_1) \Psi^\dagger(x_2) H_{12} \Psi(x_2) \Psi(x_1) \quad (1-67)$$

para H en segunda cuantificación, H_1 y H_{12} en primera cuantificación; y definiendo

$$h_{rs} = \int dx_1 u_r^*(1) H_1 u_s(1) \quad (1-68)$$

$$\langle rt | su \rangle = \iint dx_1 dx_2 u_r^*(1) u_t^*(2) H_{12} u_s(1) u_u(2) \equiv (rs, tu) \quad (1-69)$$

resulta para el hamiltoniano molecular dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer

$$H = H_0 + \sum_{rs} h_{rs} a_r^\dagger a_s + \frac{1}{2} \sum_{rstu} (rs, tu) a_r^\dagger a_t^\dagger a_u a_s \quad (1-70)$$

El ordenamiento de los operadores de campo en (1-67) es importante y corresponde al denominado ordenamiento normal de operadores. Si hubiésemos escrito en (1-67) la interacción coulombiana de la densidad de carga $q(\vec{r}) = e \sum_z \Psi^\dagger(\vec{r}_z) \Psi(\vec{r}_z)$ consigo misma de acuerdo con la expresión utilizada en el electromagnetismo (128), hubiéramos obtenido una interacción H_{int} que sobre estados de una partícula cumple $\langle i | H_{int} | i \rangle \neq 0$, lo cual resulta inadmisibile. El ordenamiento normal de los operadores, se encarga de solucionar este problema (71). De acuerdo a la expresión (1-70), la energía resulta ser

$$\langle H \rangle = H_0 + \sum_{rs} h_{rs} \langle a_r^\dagger a_s \rangle + \sum_{rstu}^{1/4} (rs || tu) \langle a_r^\dagger a_t^\dagger a_u a_s \rangle \quad (1-71)$$

(ru, ts)

donde $(rs || tu) = (rs, tu) - (rt, us) = \langle rt || su \rangle = \langle rt | su \rangle - \langle rt | us \rangle$. Si comparamos esta expresión con la obtenida anteriormente en (1-25) vemos que existe una correspondencia

$$V_{sr} = \langle a_r^\dagger a_s \rangle \quad (1-72)$$

$$\Gamma_{rs, tu} = \frac{1}{2} \langle a_r^\dagger a_t^\dagger a_u a_s \rangle \quad (1-73)$$

para la 1ⁿⁱ y la 2ⁿⁱ en los dos formalismos. El operador densidad de carga tiene un valor

de expectación

$$\langle Y_{op}(x) \rangle = \langle \Psi^\dagger(x) \Psi(x) \rangle = \sum_{rs} \mu_r^*(x) \mu_s(x) \langle a_r^\dagger a_s \rangle \quad (1-74)$$

que si comparamos con (1-31), justifica la denominación de "one-matrix" en la base $\{\mu_s\}$ a $\langle a_r^\dagger a_s \rangle$. Si los SO utilizados son de la forma

$$\mu_s = \varphi_s \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (1-75)$$

es decir, por cada función espacial $\varphi_s(\vec{r})$ existen dos SO, uno con spin α y otro con spin β ; tenemos que los operadores $a_{s\alpha}^\dagger$ y $a_{s\beta}^\dagger$ asociados, satisfacen

$$[S_z, a_{s\alpha}^\dagger]_- = \frac{\hbar}{2} a_{s\alpha}^\dagger \quad (1-76)$$

$$[S_-, a_{s\alpha}^\dagger]_- = \hbar a_{s\alpha}^\dagger \quad [S_+, a_{s\alpha}^\dagger]_- = 0 \quad (1-77)$$

donde $S_z = \frac{\hbar}{2} \sum_r (a_{r\alpha}^\dagger a_{r\alpha} - a_{r\beta}^\dagger a_{r\beta})$, $S_- = \hbar \sum_r a_{r\beta}^\dagger a_{r\alpha}$ y $S_+ = \hbar \sum_r a_{r\alpha}^\dagger a_{r\beta}$ son las componentes de spin del sistema; $a_{s\alpha}^\dagger$ y $a_{s\beta}^\dagger$ corresponden, por lo tanto, a operadores tensoriales (28) con $\ell = \frac{1}{2}$, $m = \pm \frac{1}{2}$. Estos operadores junto con los de aniquilación, pueden combinarse adecuadamente para generar operadores de creación de dos ó más electrones, con valores de spin determinados (74). En particular, estaremos interesados en operadores tensoriales que generan ^{un}replazos ó excitaciones singlete ($\ell = 0$)

$${}^1a_{rs}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} + a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta}) \quad (1-78)$$

y triplete ($\ell = 1$)

$${}^3a_{rs}^\dagger = -a_{r\alpha}^\dagger a_{s\beta} \quad (1-79)$$

$$a_{rs}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} - a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta})$$

(1-79)

$$a_{rs}^\dagger = a_{r\beta}^\dagger a_{s\alpha}$$

1-7. Funciones de Green y Propagadores

El campo fermiónico definido en (1-61) es un operador en la representación de Heisenberg y por lo tanto satisface una EOM:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = [\psi(x,t), H]_- \quad (1-80)$$

que resulta ser (69)

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - h(\bar{x}) \right] \psi(\bar{x}) = \int d\bar{z} V(\bar{x}-\bar{z}) \psi^\dagger(\bar{z}) \psi(\bar{z}) \psi(\bar{x}) \quad (1-81)$$

donde $\bar{x} \equiv x_i, t_i$; $h(\bar{x}) \equiv H_1(t_1)$; $V(\bar{x}-\bar{z}) \equiv H_{12} \delta(t_1 - t_2)$.

La función de Green de la ecuación de Schrödinger de n partículas se define como (69)

$$G_n(\bar{x}\bar{z} \dots \bar{y}; \bar{x}'\bar{z}' \dots \bar{y}') = (\hbar)^{-n} \langle 0 | T [\psi(\bar{x}) \psi(\bar{z}) \dots \psi(\bar{y}) \psi^\dagger(\bar{y}') \dots \psi^\dagger(\bar{z}') \psi^\dagger(\bar{x}')] | 0 \rangle \quad (1-82)$$

donde $|0\rangle$ es el estado fundamental del sistema de N partículas y T es el operador de Wick que ordena a los operadores de campo en forma cronológica, según sus argumentos, con un factor multiplicativo ± 1 dependiendo si el orden cronológico es una permutación par ó impar del orden original. La función de Green de una partícula es entonces,

$$G_1(\bar{x}; \bar{y}') = -i \left[\langle \psi(\bar{x}) \psi^\dagger(\bar{y}') \rangle \theta(t_1 - t_1') - \langle \psi^\dagger(\bar{y}') \psi(\bar{x}) \rangle \theta(t_1' - t_1) \right] \quad (1-83)$$

Para $\tau = t_1 - t'_1 > 0$, tenemos

$$G_1(\bar{1}; \bar{1}')_{z>0} = -i \langle \Psi(\bar{1}) \Psi^\dagger(\bar{1}') \rangle = -i e^{iE_0 \tau} \langle 0 | \Psi(x_1) e^{-iH(t_1-t'_1)} \Psi^\dagger(x'_1) | 0 \rangle \quad (1-84)$$

resulta ser un factor de fase por la amplitud de probabilidad que una partícula extra en el sistema de N partículas, creada en x'_1 a t'_1 se halle en x_1 a t_1 . Para $\tau > 0$ $G_1(\bar{1}; \bar{1}')$ describe la propagación de una partícula extra en un fondo de N partículas. Análogamente, para $\tau < 0$, $G_1(\bar{1}; \bar{1}') = i \langle \Psi^\dagger(\bar{1}') \Psi(\bar{1}) \rangle$, propaga un agujero (la falta de una partícula) en un fondo de N partículas.

Podríamos realizar un análisis similar para $G_2(\bar{1} \bar{2}; \bar{1}' \bar{2}')$. En G_2 aparecen cuatro tiempos diferentes y al igual que en G_1 , diferentes ordenamientos producen información diferente. A partir de

$$G_2(\bar{1} \bar{2}; \bar{1}' \bar{2}') = (i)^{-2} \langle 0 | T[\Psi(\bar{1}) \Psi(\bar{2}) \Psi^\dagger(\bar{2}') \Psi^\dagger(\bar{1}')] | 0 \rangle \quad (1-85)$$

podemos escribir una ecuación similar a la (1-83) donde aparecen distintos términos cada uno con tres funciones de Heaviside. Los casos

$$G_2^I(\bar{1} \bar{2}; \bar{1}' \bar{2}') = -\langle 0 | T[\Psi(\bar{1}) \Psi^\dagger(\bar{1}')] T[\Psi(\bar{2}) \Psi^\dagger(\bar{2}')] | 0 \rangle \quad (1-86)$$

$$G_2^{II}(\bar{1} \bar{2}; \bar{1}' \bar{2}') = -\langle 0 | T[\Psi(\bar{2}) \Psi^\dagger(\bar{2}')] T[\Psi(\bar{1}) \Psi^\dagger(\bar{1}')] | 0 \rangle \quad (1-87)$$

para $t_1, t'_1 \geq t_2, t'_2$; resultan de especial interés ya que habiendo agrupado operadores de partícula-agujero (p-h) (Ψ con Ψ^\dagger), los estados intermedios resultan de N partículas. Esto nos permite escribir

$$G_2(\bar{1} \bar{2}; \bar{1}' \bar{2}') = G_2^{ph}(\bar{1} \bar{2}; \bar{1}' \bar{2}') + \text{otros ordenamientos} \quad (1-88)$$

donde definimos la función de Green de una partícula-un agujero como (69)

$$G_2^{ph}(\bar{1} \bar{2}; \bar{1}' \bar{2}') = G_2^+ \theta[\tau - \frac{1}{2}|z_1 - \frac{1}{2}|z_2|] + G_2^- \theta[-\tau - \frac{1}{2}|z_1 - \frac{1}{2}|z_2|] \quad (1-89)$$

donde $\bar{z} = \frac{1}{2}(t_1 + t_1') - \frac{1}{2}(t_2 + t_2')$; $\tau_i = t_i - t_i'$; $i = 1, 2$.

La EOM para G_1 es

$$i\hbar \frac{\partial G_1}{\partial t_1}(\bar{r}; \bar{r}') = [G_1(\bar{r}; \bar{r}'), H]_- \quad (1-90)$$

y utilizando (1-80)

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - h(\bar{r}) \right] G_1(\bar{r}; \bar{r}') + i \int d\bar{z} V(\bar{r} - \bar{z}) G_2(\bar{r}\bar{z}; \bar{r}'\bar{z}^+) = \delta(\bar{r} - \bar{r}') \quad (1-91)$$

donde \bar{z}^+ significa que el $\lim \bar{z}^+ \rightarrow \bar{z}$ debe tomarse antes de la integración. Esta ecuación es la primera de una jerarquía infinita acoplada que vincula a G_n con G_{n+1} y G_{n-1} . Este sistema ó jerarquía representa a la ecuación de Schrödinger en este formalismo. El uso del término función de Green se justifica en el resultado (1-91). Si hacemos $V = 0$ en (1-91), obtenemos la función de Green G_1^0 sin interacción de dos partículas, y si pensamos en los kernels como matrices con índices continuos, podemos escribir

$$[G_1^0]^{-1} G_1 + i V G_2 = I \quad (1-92)$$

Si definimos la autoenergía, potencial óptico ó potencial efectivo de una partícula

$$\Sigma \equiv -i V G_2 G_1^{-1} \quad (1-93)$$

obtenemos

$$[G_1^0]^{-1} G_1 - \Sigma G_1 = I \quad (1-94)$$

o bien

$$G_1 = G_1^0 + G_1^0 \Sigma G_1 \quad (1-95)$$

La ecuación (1-95) es una expresión de la EOM de G_1 que se conoce con el nombre de e-

cuación de Dyson (69). En esta ecuación G_2 es reemplazado por Σ y entonces la determinación de G_1 y G_2 resulta equivalente a la de G_2 y Σ . De (1-94) vemos que la ecuación de Dyson es cerrada para G_1 si conocemos Σ , y que éste juega además un papel de potencial efectivo, que en general, es dependiente de la energía, complejo y no local. Vemos también que G_1 no es una verdadera función de Green en el sentido "operador local por $G = \text{delta de Dirac}$ ". En Σ hemos colocado todos los efectos del resto del sistema de N partículas interactuantes y con Σ obtenemos una ecuación efectiva de una partícula al precio de un potencial complicado.

Una deducción similar puede hacerse para la función de Green de dos partículas G_2 , y en particular, para la transformada de Fourier de la función de Green de una partícula y un agujero $G_2^{hP}(E)$

$$G_2^{ph} = G_2^e ph + G_2^e ph M(E) G_2^{ph} \quad (1-96)$$

donde $M(E)$ se denomina autoenergía de partícula-agujero (69). La ecuación (1-96) recibe el nombre de ecuación de Bethe-Salpeter (69).

1-8. Funciones de Green de dos tiempos

En la sección anterior hemos estudiado la función de Green de la ecuación de Schrödinger de una y dos partículas. Introducimos ahora un concepto más general de función de Green de dos tiempos (DTGF) (71) para los operadores A y B como

$$\begin{aligned} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle &= -i \langle T[A(t) B(t')] \rangle \\ &= -i \langle A(t) B(t') \rangle \theta(t-t') \pm i \langle B(t') A(t) \rangle \theta(t'-t) \end{aligned} \quad (1-97)$$

donde corresponde el signo más (+) sólo si A y B son operadores fermiónicos (impares frente a la transformación del campo $\psi(x) \rightarrow -\psi(x)$). Por ejemplo, la función de Green $G_1(\bar{1}; \bar{1})$ vista anteriormente puede escribirse como la DTGF $\langle\langle \psi(x_1 t_1); \psi^\dagger(x_1 t_1) \rangle\rangle$. Se puede interpretar las DTGF en forma similar a lo que hicimos para G_1 , pero en lugar de los operadores $\psi(x, t)$ y $\psi^\dagger(x, t)$ tenemos ahora dos operadores cualesquiera A y B . La

DTGF de A y B nos da el efecto de una observación sobre el sistema a tiempo t, representada por un operador A, sobre otra al tiempo t', representada por B. En otras palabras, si $t > t'$, nos da la amplitud de probabilidad $\langle A(t) B(t') \rangle$. Si introducimos un operador densidad ρ , normalizado, $\text{Tr } \rho = 1$; los valores medios de (1-97) se calculan

$$\langle A(t) B(t') \rangle = \text{Tr } \rho A(t) B(t') \quad (1-98)$$

La EOM de la DTGF resulta ser (71)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = S(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle + \langle\langle [A(t), H]; B(t') \rangle\rangle \quad (1-99)$$

es decir, tenemos una jerarquía de ecuaciones acopladas que involucran diferentes DTGF de A, B y el hamiltoniano. Respecto a la notación, distinguiremos los anticonmutadores de los conmutadores por el subíndice (+), que sólo colocaremos a los primeros.

Si en (1-97) introducimos los autoestados del hamiltoniano, $H |n\rangle = E_n |n\rangle$ y suponemos que ρ es diagonal en esa base $\langle n | \rho | m \rangle = \rho_n \delta_{nm}$, tenemos

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = \sum_{nm} \langle n | A | m \rangle \langle m | B | n \rangle e^{-i(E_m - E_n)(t-t')} [i\rho_n \theta(t-t') - i\rho_m \theta(t'-t)] \quad (1-100)$$

Un estado puro se caracteriza por $\rho_n = \delta_{n0}$. La DTGF de A y B es función del intervalo $\tau = t-t'$. Si introducimos la transformada de Fourier (TF) de la DTGF

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle e^{iE(t-t')} \quad (1-101)$$

La relación inversa

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \langle\langle A; B \rangle\rangle_E e^{-iE(t-t')} \quad (1-102)$$

tiene problemas si $E = E_m - E_n$, que se solucionan introduciendo un factor de convergencia η y tomando el límite $\eta \rightarrow +0$, luego de integrar (129). La expresión (1-100) se transforma en

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \lim_{\eta \rightarrow +0} \sum_{nm} \langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle \left[\frac{f_n}{E - E_m + E_n + i\eta} \pm \frac{f_m}{E - E_m + E_n - i\eta} \right] \quad (1-103)$$

y para un estado puro $|0\rangle$

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \lim_{\eta \rightarrow +0} \sum_m \left[\frac{\langle 0|A|m\rangle \langle m|B|0\rangle}{E - E_m + E_0 + i\eta} \pm \frac{\langle 0|B|m\rangle \langle m|A|0\rangle}{E + E_m - E_0 - i\eta} \right] \quad (1-104)$$

Esta ecuación presenta las propiedades de las DTGF en forma clara; tiene polos simples para valores del parámetro E iguales a diferencias de energías entre estados estacionarios; los residuos de estos polos son las amplitudes de probabilidad de transición entre los mismos. Si estuviéramos utilizando funciones de onda, el cálculo de las amplitudes de transición requiere del conocimiento del estado inicial y del estado final. En cambio, utilizando el formalismo de funciones de Green, el cálculo de las mismas se efectúa directamente del propagador, lo que conceptualmente es muy diferente ya que en este caso, no son necesarias las funciones de onda.

La EDM de la TF de la DTGF es (126)

$$E \langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \langle [A, B]_{\pm} \rangle + \langle\langle [A, H]_{-}; B \rangle\rangle_E \quad (1-105)$$

o bien

$$E \langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \langle [A, B]_{\pm} \rangle + \langle\langle A; [H, B]_{-} \rangle\rangle_E \quad (1-106)$$

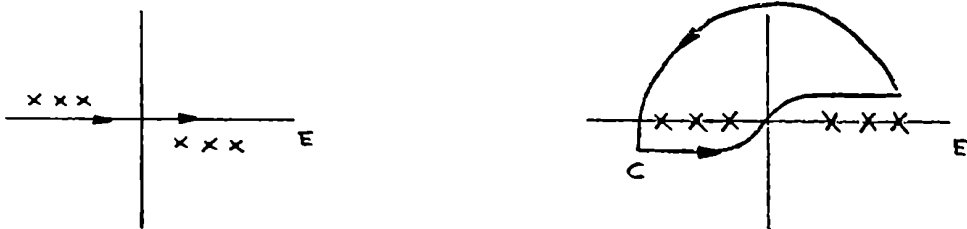
donde tenemos un anticonmutador sólo si A y B son fermiónicos.

La densidad de partículas en x al tiempo t , es como ya vimos, $\Psi^\dagger(x, t) \Psi(x, t)$. Esta densidad puede obtenerse a partir de la función de Green

$$\langle \Psi^\dagger(x, t) \Psi(x, t) \rangle = -i \lim_{t' \rightarrow t+0} \langle\langle \Psi(x, t); \Psi^\dagger(x, t') \rangle\rangle = \frac{-i}{2\pi} \int dE \langle\langle \Psi(x); \Psi^\dagger(x) \rangle\rangle_E e^{-iE(t-t')}$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dE \ll \psi(x); \psi^\dagger(x) \gg_E = \frac{1}{2\pi i} \oint_C dE \ll \psi(x); \psi^\dagger(x) \gg_E \quad (1-107)$$

El contorno C en el plano complejo, debe cerrarse por arriba para que la semicircunferencia infinita tenga contribución nula



$$(1-108)$$

En efecto, sobre la semicircunferencia $E = iR$ y si $R > 0$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} e^{-iE(t-t')} = \lim_{R \rightarrow \infty} e^{R(t-t')} = \lim_{R \rightarrow \infty} e^{-R|t-t'|} = 0 \quad ; \quad t > t' \quad (1-109)$$

Finalmente, usando el teorema de los residuos

$$\langle Y_{op}(x) \rangle = \sum \text{Res} \ll \psi(x); \psi^\dagger(x) \gg_{E < 0} \quad (1-110)$$

y el número de partículas puede obtenerse como

$$N = \int dx \langle Y_{op}(x) \rangle = \int dx \sum \text{Res} \ll \psi(x); \psi^\dagger(x) \gg_{E < 0} \quad (1-111)$$

En este caso, hemos obtenido la densidad y el número de partículas del sistema directamente de una DTGF.

CAPITULO 2: EL USO DE PROPAGADORES EN EL PROBLEMA MOLECULAR

2-1. El propagador electrónico y la aproximación de Hartree-Fock

Los problemas atómicos y moleculares se desarrollan usualmente en bases finitas de SO $\{u_s(x)\}$. Expresado en esta base el propagador de un electrón es

$$\langle\langle \psi(x,t); \psi^\dagger(x',t') \rangle\rangle = \sum_{rs} u_s(x) \langle\langle a_s(t); a_r^\dagger(t') \rangle\rangle u_r^*(x') \quad (2-1)$$

La transformada de Fourier, $G_{sr}(E) = \langle\langle a_s; a_r^\dagger \rangle\rangle_E$, de la DTGF que aparece en (2-1) se denomina propagador electrónico. Para un estado puro $|0\rangle$ de N partículas su descomposición espectral o representación de Lehman es

$$\langle\langle a_s; a_r^\dagger \rangle\rangle_E = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_m \left[\frac{\langle 0 | a_s | N+1, m \rangle \langle N+1, m | a_r^\dagger | 0 \rangle}{E - E_m(N+1) + E_0(N) + i\eta} + \frac{\langle 0 | a_r^\dagger | N-1, m \rangle \langle m, N-1 | a_s | 0 \rangle}{E + E_m(N-1) - E_0(N) - i\eta} \right] \quad (2-2)$$

ya que si $[H, N_{op}] = 0$, las contribuciones provienen de estados de N+1 y N-1 partículas. A partir de esta ecuación podemos apreciar las propiedades del propagador electrónico: sus polos están en los potenciales de ionización y afinidades electrónicas exactas, los residuos de estos polos simples son las amplitudes de transición entre estados estacionarios. La lmi puede obtenerse de este propagador mediante una integral de contorno. En efecto, procediendo igual que en (1-107) obtenemos

$$\begin{aligned} \langle a_r^\dagger a_s \rangle &= -i \lim_{t' \rightarrow t+0} \langle\langle a_s(t); a_r^\dagger(t') \rangle\rangle = \frac{-i}{2\pi} \lim_{t' \rightarrow t+0} \int_{-\infty}^{\infty} dE \langle\langle a_s; a_r^\dagger \rangle\rangle_E e^{-iE(t-t')} \\ &= \frac{1}{2\pi i} \oint_C dE \langle\langle a_s; a_r^\dagger \rangle\rangle_E = \sum \text{Res } G_{sr}(E < 0) \end{aligned} \quad (2-3)$$

con el mismo contorno C que en (1-108). La EOMi para $G_{sr}(E)$ es

$$\langle\langle a_s; a_r^\dagger \rangle\rangle_E = E^{-1} \left[\langle\langle [a_s, a_r^\dagger] \rangle\rangle + \langle\langle [a_s, H]; a_r^\dagger \rangle\rangle_E \right] \quad (2-4)$$

El término de interacción de dos cuerpos del hamiltoniano produce en el segundo miembro de la EOM, términos que en principio no pueden expresarse simplemente en función de G_{sr} . Para resolver la EOM es necesario desacoplar la jerarquía infinita de propagadores que aparecen. Podemos resolverla si, por ejemplo, efectuamos la siguiente aproximación

$$\langle\langle [a_s, H] ; a_r^\dagger \rangle\rangle_E \cong \sum_t F_{st} \langle\langle a_t ; a_r^\dagger \rangle\rangle_E \quad (2-5)$$

Usando las reglas de anticonmutación (1-62), la EOM queda

$$\sum_t (E \delta_{st} - F_{st}) G_{tr} = \delta_{sr} \quad (2-6)$$

y entonces $F = \sum_{st} F_{st} a_s a_t$ se comporta como un hamiltoniano efectivo sin interacción de dos cuerpos, siendo $G(E)$ su función de Green. En términos de operadores, tenemos

$$G(E) = (E 1 - F)^{-1} \quad (2-7)$$

y utilizando la identidad $(A+B)^{-1} = A^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} (-B A^{-1})^n$, obtenemos

$$G_{sr}(E) = E^{-1} \left[\delta_{sr} + E^{-1} F_{sr} + E^{-2} \sum_t F_{st} F_{tr} + \dots \right] \quad (2-8)$$

Por otro lado, la EOM siempre puede resolverse en forma iterativa a partir de (2-4)

$$\langle\langle a_s ; a_r^\dagger \rangle\rangle_E = E^{-1} \langle [a_s, a_r^\dagger]_+ \rangle + E^{-2} \langle [[a_s, H], a_r^\dagger]_+ \rangle + E^{-3} \langle [[[a_s, H], H], a_r^\dagger]_+ \rangle + \dots \quad (2-9)$$

Si en esta última ecuación suponemos que la serie es geométrica, comparando términos con la ecuación aproximada (2-8), obtenemos

$$F_{sr} = \langle [[a_s, H], a_r^\dagger]_+ \rangle \quad (2-10)$$

y usando reglas de anticonmutación y la expresión (1-70) para el hamiltoniano molecular

$$F_{sr} = h_{sr} + \sum_{tu} (sr || tu) \langle a_t^\dagger a_u \rangle \quad (2-11)$$

Obtenemos una expresión idéntica a la hallada en (1-35) para el hamiltoniano efectivo de una partícula via principio variacional. Entonces, la aproximación de HF en este lenguaje de funciones de Green consiste en suponer que la forma iterativa de la EOM del propagador electrónico es sumable mediante una serie geométrica. Este esquema nos permite efectuar un cálculo autoconsistente del propagador electrónico eligiendo una $1M$ inicial, calculando F según (2-11), resolviendo la (2-7) y efectuando la integral (2-3) para reobtener una nueva $1M$. En seguida veremos que el estado asociado a esta aproximación posee cualidades estacionarias similares a las requeridas en el formalismo de HF de primera cuantificación. También analizaremos la posibilidad de extender este formalismo a ensembles de partículas que no sean estados puros.

2-2. Ensembles de partículas independientes y transformaciones unitarias

Si definimos una base tildada de operadores donde F es diagonal (base canónica)

$$F = \sum_k \tilde{a}_k^\dagger \epsilon_k \tilde{a}_k \quad (2-12)$$

la $1M$ puede escribirse

$$\langle a_r^\dagger a_s \rangle = \sum_{k,l} x_{kr}^\dagger x_{sl} \langle \tilde{a}_k^\dagger \tilde{a}_l \rangle = \sum_k x_{sk} x_{kr}^\dagger \langle \tilde{n}_k \rangle \quad (2-13)$$

es decir, la base canónica también es natural. La expresión más general para el propagador electrónico consistente con la aproximación geométrica de la EOM es (71)

$$G_{sr}(E) = \sum_k x_{sk} \left[\frac{\langle \tilde{n}_k \rangle}{E - \epsilon_k - i\eta} + \frac{1 - \langle \tilde{n}_k \rangle}{E - \epsilon_k + i\eta} \right] x_{kr}^\dagger \quad (2-14)$$

Esta es una expresión en términos de valores medios $\langle \tilde{n}_k \rangle$ que pueden definirse sin necesidad de recurrir a variables termodinámicas. La elección del operador densidad como producto directo de operadores

$$\rho = \prod_k (c_k + d_k \tilde{n}_k) \quad (2-15)$$

con $c_k = 1 - \langle n_k \rangle$ y $d_k = 2 \langle n_k \rangle - 1$, es consistente con $\text{Tr } \rho = 1$ y $\text{Tr } \rho \tilde{n}_k = \langle \tilde{n}_k \rangle$. Por cálculo directo (126) puede obtenerse

$$\langle \tilde{a}_k^\dagger \tilde{a}_l \rangle = \text{Tr } \rho \tilde{a}_k^\dagger \tilde{a}_l = \delta_{kl} \langle \tilde{n}_k \rangle \quad (2-16)$$

$$\langle \tilde{a}_k^\dagger \tilde{a}_l^\dagger \tilde{a}_l \tilde{a}_k \rangle = (\delta_{kk'} \delta_{ll'} - \delta_{kl'} \delta_{k'l}) \langle \tilde{n}_k \rangle \langle \tilde{n}_l \rangle \quad (2-17)$$

o bien

$$\langle a_r^\dagger a_s \rangle = \sum_k X_{sk} \langle \tilde{n}_k \rangle X_{kr}^\dagger = P_{sr} \quad (2-18)$$

$$\langle a_r^\dagger a_r^\dagger a_s a_s \rangle = P_{sr} P_{s'r'} - P_{s'r} P_{s'r'} \quad (2-19)$$

y para el operador número de partículas N_{op} (130)

$$\langle N_{op}^2 \rangle = \langle N_{op} \rangle^2 + \sum_k \langle n_k \rangle (1 - \langle n_k \rangle) \quad (2-20)$$

lo cual demuestra que (2-15) corresponde a un estado puro sólo si los $\langle n_k \rangle$ son cero ó uno (el caso usual de HF). El ensemble de (2-15) se denomina de partículas independientes (IPM), ya que posee el mismo desacoplamiento de la 2M que en HF. La aproximación geométrica de la EOM del propagador de (2-14) conduce a un hamiltoniano efectivo

$$F_{sr} = \epsilon_s \delta_{rs} = h_{sr} + \sum_t (sr || tt) \langle \tilde{n}_t \rangle \quad (2-21)$$

donde sólo pedimos $0 \leq \tilde{n}_k \leq 1$ y $\text{Tr } \langle \tilde{a}_k^\dagger a_k \rangle = N$, es decir, que la 1M sea N-representable.

Consideremos la transformación unitaria $U = e^{i\Lambda}$, donde $\Lambda = \sum \lambda_{sr} a_s^\dagger a_r$ es un operador hermitico. Ante esta transformación, el operador densidad se transforma como

$$\rho' = U^\dagger \rho U = \rho + i[\rho, \Lambda] - \frac{1}{2} [[\rho, \Lambda], \Lambda] + \dots \quad (2-22)$$

y si ρ describe un ensemble IPM, este carácter no cambia ya que a primer orden (126)

$$\langle a_r^\dagger a_s^\dagger a_r a_s \rangle_\Lambda = \langle a_r^\dagger a_s \rangle_\Lambda \langle a_r^\dagger a_s \rangle_\Lambda - \langle a_r^\dagger a_s \rangle_\Lambda \langle a_r^\dagger a_s \rangle_\Lambda \quad (2-23)$$

Los estados asociados al modelo IPM: $|\phi\rangle = \prod_k a_k^\dagger |vac\rangle$, se transforman

$$|\phi\rangle' = e^{i\Lambda} |\phi\rangle = \prod_k a_k'^\dagger |vac\rangle \quad (2-24)$$

es decir, conservan el carácter IPM; donde los operadores de creación transformados $a_k'^\dagger$ son

$$a_k'^\dagger = e^{i\Lambda} a_k^\dagger e^{-i\Lambda} = \sum_s a_s^\dagger [e^{i\Lambda}]_{sk} \quad (2-25)$$

Utilizando explícitamente la hermiticidad de Λ , podemos escribir

$$\Lambda = \Lambda' + \Lambda'' = \sum_{\langle n_r \rangle \langle n_s \rangle} (\lambda_{rs} a_r^\dagger a_s + \lambda_{rs}^* a_s^\dagger a_r) + \sum_{\langle n_r \rangle = \langle n_s \rangle} \lambda_{rs} a_r^\dagger a_s \quad (2-26)$$

Entonces, $e^{i\Lambda} = e^{i\Lambda'} e^{i\Lambda''}$ pues $[\Lambda', \Lambda''] = 0$. El efecto de $e^{i\Lambda''}$ sobre la base de operadores resulta

$$e^{i\Lambda''} a_r^\dagger e^{-i\Lambda''} = \sum_s a_s^\dagger [e^{i\Lambda''}]_{sr} = \sum_s a_s^\dagger e^{i\lambda_{sr}} ; \langle n_s \rangle = \langle n_r \rangle \quad (2-27)$$

es decir, sólo produce una transformación unitaria entre operadores que tienen igual número de ocupación y por lo tanto el estado IPM de (2-24) es esencialmente el mismo. En cambio, los términos restantes de (2-26) generan reemplazos (excitaciones y desexcitaciones "propias") que sí cambian el estado, pero que lo mantienen dentro del modelo IPM. La analogía en primera cuantificación serían las transformaciones unitarias sobre un determinante de Slater que mezcle sólo SO ocupados ó sólo vacantes y por lo tanto lo deja invariante; y los reemplazos de ocupados por vacantes que sí lo cambian.

2-3. Propiedades de extremo y de estabilidad de la aproximación de Hartree-Fock

Las propiedades del estado obtenido mediante la aproximación geométrica a la EOM del propagador electrónico, pueden estudiarse efectuando una transformación unitaria y analizando la variación de la energía $\langle H \rangle = \text{Tr } \rho H$

$$\langle H \rangle_{\Lambda} = \langle H \rangle + i \langle [\Lambda, H] \rangle - \frac{1}{2} \langle [\Lambda, [\Lambda, H]] \rangle + \dots \quad (2-28)$$

A primer orden

$$\delta \langle H \rangle = i \sum_{f\sigma} \lambda_{f\sigma} \langle [a_f^\dagger a_\sigma, H] \rangle \quad (2-29)$$

Efectuando explícitamente el conmutador, obtenemos

$$\langle [a_f^\dagger a_\sigma, H] \rangle = \sum_s (h_{rs} \langle \bar{f}s \rangle - h_{sp} \langle \bar{s}\sigma \rangle) + \sum_{rst} (i\sigma_s n_t \langle \bar{p}\bar{r}ts \rangle - i n_t s_p \langle \bar{r}\bar{s}\sigma t \rangle) \quad (2-30)$$

donde hemos introducido la notación $\langle \bar{f}s \rangle = \langle a_f^\dagger a_s \rangle$ y $\langle \bar{p}\bar{r}ts \rangle = \langle a_p^\dagger a_r^\dagger a_t a_s \rangle$. En la base canónica y natural (eliminando la tilde para no hacer pesada la notación), utilizando las (2-16) y (2-17), tenemos

$$\begin{aligned} \langle [a_f^\dagger a_\sigma, H] \rangle &= h_{\sigma f} [\langle n_p \rangle - \langle n_\sigma \rangle] + \sum_r (\sigma_f n_r) \langle n_r \rangle [\langle n_p \rangle - \langle n_\sigma \rangle] \\ &= \{ \sigma_f [\langle n_p \rangle - \langle n_\sigma \rangle] \\ &= \epsilon_f \delta_{f\sigma} [\langle n_p \rangle - \langle n_\sigma \rangle] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2-31)$$

ya que F es diagonal en esta base. Concluimos que la aproximación geométrica de la EOM consistente con HF, también posee de por sí propiedades de extremo al igual que la aproximación "clásica", donde utilizamos el principio variacional.

Para analizar el carácter del extremo obtenido por medio de esta aproximación debemos considerar la segunda variación de la energía. De (2-28) obtenemos

$$\delta^2 \langle H \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu \nu \rho \sigma} \lambda_{\mu \nu} \lambda_{\rho \sigma} \langle [[a_{\rho}^{\dagger} a_{\sigma}, H], a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu}] \rangle \quad (2-32)$$

Utilizando el resultado de la primera variación y por cálculo directo, obtenemos para el caso de una 2M cualquiera

$$\begin{aligned} \langle [[a_{\rho}^{\dagger} a_{\sigma}, H], a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu}] \rangle = & h_{\sigma \mu} \langle \bar{r} \nu \rangle - h_{\rho \sigma} \delta_{i \rho} \langle \bar{\mu} \sigma \rangle - h_{\sigma \rho} \delta_{\sigma \mu} \langle \bar{s} \nu \rangle + h_{\nu \rho} \langle \bar{\mu} \sigma \rangle \\ & + (\sigma_{\mu} \parallel r t) \langle \bar{r} \bar{r} t \nu \rangle - (r t \parallel \nu \rho) \langle \bar{\mu} \bar{r} \sigma t \rangle \\ & + (\sigma s, \nu t) \langle \bar{\mu} \bar{r} t s \rangle - (r \mu, s \rho) \langle \bar{r} \bar{s} \sigma \nu \rangle \\ & + \delta_{\sigma \mu} (r t, s \rho) \langle \bar{r} \bar{s} t \nu \rangle - \delta_{\nu \rho} (\sigma s, r t) \langle \bar{\mu} \bar{r} t s \rangle \end{aligned} \quad (2-33)$$

con convención de Einstein para los índices repetidos. Después de efectuar ciertas operaciones, se obtiene para un ensemble IPM en la base canónica y natural

$$\begin{aligned} \langle [[a_{\rho}^{\dagger} a_{\sigma}, H], a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu}] \rangle = & (\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu}) \delta_{\sigma \mu} \delta_{\rho \nu} [\langle n_{\nu} \rangle - \langle n_{\mu} \rangle] \\ & - (\sigma_{\rho} \parallel \nu \mu) [\langle n_{\mu} \rangle - \langle n_{\nu} \rangle] [\langle n_{\sigma} \rangle - \langle n_{\rho} \rangle] \end{aligned} \quad (2-34)$$

que conduce a

$$\begin{aligned} \delta^2 \langle H \rangle = & \frac{1}{2} \sum_{\mu \nu} \sum_{\rho \sigma} \lambda_{\mu \nu} \lambda_{\rho \sigma} \{ (\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu}) \delta_{\sigma \mu} \delta_{\rho \nu} [\langle n_{\nu} \rangle - \langle n_{\mu} \rangle] \\ & - (\sigma_{\rho} \parallel \nu \mu) [\langle n_{\nu} \rangle - \langle n_{\mu} \rangle] [\langle n_{\sigma} \rangle - \langle n_{\rho} \rangle] \} \end{aligned} \quad (2-35)$$

Si procedemos igual que en la sección anterior y partimos las dobles sumatorias en tres tal que $\langle n_{\mu} \rangle < \langle n_{\nu} \rangle$, $\langle n_{\mu} \rangle > \langle n_{\nu} \rangle$ y $\langle n_{\mu} \rangle = \langle n_{\nu} \rangle$, obtenemos

$$\delta^2 \langle H \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu < \nu} \sum_{\rho < \sigma} \{ -\lambda_{\mu \nu} \lambda_{\rho \sigma} (\sigma_{\rho} \parallel \nu \mu) [\langle n_{\nu} \rangle - \langle n_{\mu} \rangle] [\langle n_{\sigma} \rangle - \langle n_{\rho} \rangle] +$$

$$\begin{aligned}
& + \lambda_{\mu\nu} \lambda_{\rho\sigma}^* \left[(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu) [\langle n_\nu \rangle - \langle n_\mu \rangle] + (\rho\sigma \parallel \nu\mu) [\langle n_\nu \rangle - \langle n_\mu \rangle] [\langle n_\sigma \rangle - \langle n_\rho \rangle] \right] \\
& + \lambda_{\mu\nu}^* \lambda_{\rho\sigma} \left[(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu) [\langle n_\nu \rangle - \langle n_\mu \rangle] + (\sigma\rho \parallel \mu\nu) [\langle n_\nu \rangle - \langle n_\mu \rangle] [\langle n_\sigma \rangle - \langle n_\rho \rangle] \right] \\
& - \lambda_{\mu\nu}^* \lambda_{\rho\sigma}^* (\rho\sigma \parallel \mu\nu) [\langle n_\nu \rangle - \langle n_\mu \rangle] [\langle n_\sigma \rangle - \langle n_\rho \rangle] \quad (2-36)
\end{aligned}$$

pues los términos con $\langle n_\mu \rangle = \langle n_\nu \rangle$ no contribuyen a la segunda variación. Definiendo

$$\begin{aligned}
A_{\mu\nu,\rho\sigma} & = \langle [a_\nu^\dagger a_\mu, [H, a_\rho^\dagger a_\sigma]] \rangle = \langle [a_\mu^\dagger a_\nu, [H, a_\sigma^\dagger a_\rho]] \rangle^* \\
& = (\epsilon_\mu - \epsilon_\nu) [\langle n_\nu \rangle - \langle n_\mu \rangle] \delta_{\mu\rho} \delta_{\nu\sigma} + (\mu\nu \parallel \sigma\rho) [\langle n_\nu \rangle - \langle n_\mu \rangle] [\langle n_\sigma \rangle - \langle n_\rho \rangle] \quad (2-37)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{\mu\nu,\rho\sigma} & = \langle [a_\nu^\dagger a_\mu, [H, a_\sigma^\dagger a_\rho]] \rangle = \langle [a_\mu^\dagger a_\nu, [H, a_\rho^\dagger a_\sigma]] \rangle^* \\
& = -(\mu\nu \parallel \rho\sigma) [\langle n_\nu \rangle - \langle n_\mu \rangle] [\langle n_\sigma \rangle - \langle n_\rho \rangle] \quad (2-38)
\end{aligned}$$

y utilizando que $(\mu\nu, \rho\sigma) = (\rho\sigma, \mu\nu) = (\nu\mu, \sigma\rho)^* = (\sigma\rho, \nu\mu)^* \neq (\mu\nu, \sigma\rho)$; resulta

$$\delta^2 \langle H \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu < \nu} \sum_{\rho < \sigma} \left(\lambda_{\mu\nu}^* \lambda_{\rho\sigma} A_{\mu\nu\rho\sigma} + \lambda_{\mu\nu} \lambda_{\rho\sigma}^* A_{\mu\nu\rho\sigma}^* + \lambda_{\mu\nu}^* \lambda_{\rho\sigma} B_{\mu\nu\rho\sigma} + \lambda_{\mu\nu} \lambda_{\rho\sigma} B_{\mu\nu\rho\sigma}^* \right) \quad (2-39)$$

Si a cada par de índices de la sumatoria con la condición $\langle n_\mu \rangle < \langle n_\nu \rangle$ le asignamos un índice de transición m , utilizando notación matricial obtenemos

$$\delta^2 \langle H \rangle = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \lambda^* & \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda \\ \lambda^* \end{bmatrix} \quad (2-40)$$

Para que estemos en presencia de un mínimo de la energía debemos pedir que $\delta^2 \langle H \rangle > 0$, o sea

$$\Delta = \begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} > 0 \quad (2-41)$$

debe ser definida positiva. Si hay autovalores positivos y negativos, el extremo tiene carácter de punto de ensilladura y sólo si Δ es definida negativa el extremo es un máximo. El tema de la estabilidad de HF no se agota acá y volveremos sobre él en el capítulo 3.

2-4. El propagador de polarización y la aproximación RPA

La DTGF asociada a la propagación de una perturbación de la densidad $\psi^\dagger\psi(xt)$ en el sistema de N partículas, es decir, la amplitud de probabilidad de que si creamos una perturbación en la densidad en (xt) sea detectada en $(x't') > t$ es $\langle\langle \psi^\dagger\psi(xt); \psi^\dagger\psi(x't') \rangle\rangle$ y coincide con $G_2^{ph}(\bar{1} = \bar{2}; \bar{1}' = \bar{2}')$. En una base de SO tenemos

$$\langle\langle \psi^\dagger\psi(xt); \psi^\dagger\psi(x't') \rangle\rangle = \sum_{ijkl} u_i^*(x) u_j(x) \langle\langle a_i^\dagger a_j(t); a_k^\dagger a_l(t') \rangle\rangle u_k^*(x') u_l(x') \quad (2-42)$$

donde la DTGF que aparece en el segundo miembro es el elemento de matriz ij,kl del denominado propagador de polarización (PP) en la base $\{u_i(x)\}$. Para un estado puro $\rho_m = \delta_{n0}$, la TF del PP tiene una descomposición espectral

$$\langle\langle a_i^\dagger a_j; a_k^\dagger a_l \rangle\rangle_E = \lim_{\eta \rightarrow +0} \sum_m \left[\frac{\langle 0 | a_i^\dagger a_j | m \rangle \langle m | a_k^\dagger a_l | 0 \rangle}{E - E_m + E_0 + i\eta} - \frac{\langle 0 | a_k^\dagger a_l | m \rangle \langle m | a_i^\dagger a_j | 0 \rangle}{E + E_m - E_0 - i\eta} \right] \quad (2-43)$$

donde $|m\rangle$ es un estado estacionario de N partículas. Esta ecuación exhibe claramente las propiedades del PP: tiene polos simples en las energías de excitación del sistema; los residuos nos dan las amplitudes de transición. Es conveniente introducir operadores de partícula-agujero q_m^\dagger y sus adjuntos q_m

$$q_m^\dagger = a_a^\dagger a_i \quad q_m = a_i^\dagger a_a \quad (2-44)$$

donde m es un índice que corresponde a un par ordenado de índices a, i tal que $\langle n_a \rangle \langle n_i \rangle$. El efecto de estos operadores bosónicos sobre el estado $|0\rangle$ es el de crear una excitación de una partícula y un agujero. Entonces, si definimos matrices fila $q_{||}^\dagger = (q_1^\dagger, q_2^\dagger, \dots)$ y $q_{||} = (q_1, q_2, \dots)$, la matriz del PP se escribe como

$$P(E) = \langle\langle \tilde{b}; b^\dagger \rangle\rangle_E = \begin{bmatrix} \langle\langle \tilde{q}_{||}; q_{||}^\dagger \rangle\rangle_E & \langle\langle \tilde{q}_{||}; q_{||} \rangle\rangle_E \\ \langle\langle \tilde{q}_{||}^\dagger; q_{||}^\dagger \rangle\rangle_E & \langle\langle \tilde{q}_{||}^\dagger; q_{||} \rangle\rangle_E \end{bmatrix} \quad (2-45)$$

donde $b = (q_{||}, q_{||}^\dagger) = (q_1, q_2, \dots, q_1^\dagger, q_2^\dagger, \dots)$; $b^\dagger = (q_{||}^\dagger, q_{||})$ y \sim indica la trasposición de la matriz correspondiente. La parte $\langle\langle \tilde{q}_{||}; q_{||}^\dagger \rangle\rangle_E$ del PP corresponde al propagador de una partícula y un agujero (1PHP) en la base $u_i(x)$. La EDM del PP es, entonces

$$E \langle\langle \tilde{b}; b^\dagger \rangle\rangle_E = \langle[\tilde{b}, b^\dagger]\rangle + \langle\langle \tilde{b}; [H, b^\dagger] \rangle\rangle_E \quad (2-46)$$

que puede desacoplarse si suponemos al igual que hicimos para el propagador electrónico (EP)

$$\langle\langle \tilde{b}; [H, b^\dagger] \rangle\rangle_E \simeq \mathbb{V} \langle\langle \tilde{b}; b^\dagger \rangle\rangle_E \quad (2-47)$$

El primer término del segundo miembro de (2-46) es

$$\langle[\tilde{b}, b^\dagger]\rangle = \begin{bmatrix} \langle[\tilde{q}_{||}, q_{||}^\dagger]\rangle & \langle[\tilde{q}_{||}, q_{||}]\rangle \\ \langle[\tilde{q}_{||}^\dagger, q_{||}^\dagger]\rangle & \langle[\tilde{q}_{||}^\dagger, q_{||}]\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbb{X} & \Phi \\ \Phi & -\mathbb{X}^* \end{bmatrix} \equiv \mathbb{A} \quad (2-48)$$

donde

$$[\mathbb{X}]_{mm'} = \delta_{ij} \delta_{ab} [\langle n_i \rangle - \langle n_a \rangle] = \delta_{mm'} \lambda_m \quad (2-49)$$

Luego, la matriz métrica \mathbb{X} es diagonal, con diferencias de números de ocupación como autovalores. Entonces, si definimos también (de acuerdo con las (2-37) y (2-38))

$$\mathbb{A} = \langle[\tilde{q}_{||}, [H, q_{||}^\dagger]]\rangle = \langle[\tilde{q}_{||}^\dagger, [H, q_{||}]]\rangle^* \quad (2-50)$$

$$|B\rangle = \langle [\tilde{q}_1, [H, q_1]] \rangle = \langle [\tilde{q}_1^\dagger, [H, q_1^\dagger]] \rangle^* \quad (2-51)$$

resulta de (2-47)

$$\mathcal{Y} = \begin{bmatrix} |A & |B \\ |B^* & |A^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{X}^{-1} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & [-\mathcal{X}^*]^{-1} \end{bmatrix} \quad (2-52)$$

Notemos que si $\langle n_k \rangle = \langle n_l \rangle$ (caso que no incluimos en (2-44)), entonces $\lambda_m = 0$, la matriz \mathcal{X} no es invertible y no podemos desacoplar la EOM. La EOM del PP desacoplada es

$$E \langle\langle \tilde{b}; |b^\dagger \rangle\rangle_E = \langle [\tilde{b}, |b^\dagger] \rangle + \mathcal{Y} \langle\langle \tilde{b}; |b^\dagger \rangle\rangle_E \quad (2-53)$$

que conduce, luego de reemplazar los resultados obtenidos

$$\mathcal{P}(E) = \begin{bmatrix} \mathcal{X} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & -\mathcal{X}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E\mathcal{X} - |A & -|B \\ -|B^* & -E\mathcal{X}^* - |A^* \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \mathcal{X} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & -\mathcal{X}^* \end{bmatrix} \quad (2-54)$$

Este tipo de desacoplamiento, al igual que para el EP, presupone que la serie iterada a partir de la EOM del PP es geométrica. La matriz métrica \mathcal{X} depende del estado sobre el cual estamos tomando valores medios. Para el estado de HF, de (2-49) vemos que $\mathcal{X} = \mathbb{1}$, ya que los números de ocupación son ceros y unos. En este caso el PP es

$$\mathcal{P}(E) = \begin{bmatrix} E\mathbb{1} - |A & |B \\ |B^* & -E\mathbb{1} - |A^* \end{bmatrix}^{-1} \quad (2-55)$$

donde las matrices $|A$ y $|B$ deben evaluarse sobre $|HF\rangle$, es decir, utilizando los números de ocupación, la 1^{ra} y la 2^{da} asociadas a ese estado. De (2-37) y (2-39) obtenemos entonces

$$[A]_{ai,bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} S_{ab} + (a_i || b_j) \quad (2-56)$$

$$[B]_{ai,bj} = - (a_i || b_j) \quad (2-57)$$

La expresión (2-55) del PP define la aproximación RPA ("Random Phase Approximation") (32) ó TDHF ("Time Dependent Hartree-Fock") (31). El problema RPA no es hermitico pero puede reducirse a la resolución de dos problemas hermiticos efectuando la serie de transformaciones (83) siguientes:

Diagonalizando $(A + B) \Psi = \Psi X$

Construyendo $\omega^2 = X^{1/2} \Psi^\dagger (A - B) \Psi X^{1/2}$

y diagonalizando : $\omega^2 \Psi = \Psi \omega^2 \quad (2-58)$

Definiendo $\$ = \Psi X^{-1/2} \Psi \omega^{1/2}$; $\pi = \Psi X^{1/2} \Psi \omega^{-1/2}$

y finalmente $Z = 1/2 (\$ + \pi)$ $Y = 1/2 (\$ - \pi)$

para obtener

$$P(E) = \begin{bmatrix} Z & Y \\ Y & Z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (E\mathbb{1} - \omega)^{-1} & \Phi \\ \Phi & (-E\mathbb{1} - \omega)^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z^\dagger & Y^\dagger \\ Y^\dagger & Z^\dagger \end{bmatrix} \quad (2-59)$$

Las dos diagonalizaciones son las de $A+B$ y ω^2 . Los polos del PP, es decir, las energías de excitación están en $E\mathbb{1} = \pm \omega$, siendo ω una matriz diagonal. El problema no es hermitico ya que los autovectores satisfacen (83)

$$\begin{bmatrix} -Z & Y \\ Y & Z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbb{1} & \Phi \\ \Phi & -\mathbb{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z^\dagger & Y^\dagger \\ Y^\dagger & Z^\dagger \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbb{1} & \Phi \\ \Phi & -\mathbb{1} \end{bmatrix} \quad (2-60)$$

en lugar de la normalización usual. Las probabilidades de transición se obtienen directamente comparando (2-59) con la descomposición espectral (2-43)

$$\langle 0 | q_n | j \rangle = Z_{nj} \quad \langle 0 | q_n^\dagger | j \rangle = Y_{nj} \quad (2-61)$$

2-5. Álgebra de super-operadores y conjuntos completos de operadores

Vamos a introducir un álgebra de super-operadores que nos permitirá efectuar diversas aproximaciones para el cálculo de los propagadores. Para ello consideremos un espacio de operadores $\{A\}$ sobre el cual definimos super-operadores (131,132) $\hat{1}$ y \hat{H}

$$\hat{1} A = A \quad \hat{H} A = [H, A]_- \quad (2-62)$$

y un producto binario

$$(A | B) = \langle [A^\dagger, B]_\pm \rangle \quad (2-63)$$

donde aparece el anticonmutador sólo si A y B son fermiónicos. Si definimos un super-resolvente

$$\hat{R}(\epsilon) \equiv (\epsilon \hat{1} - \hat{H})^{-1} = \epsilon^{-1} (\hat{1} + \epsilon^{-1} \hat{H} + \epsilon^{-2} \hat{H} \hat{H} + \dots) \quad (2-64)$$

la forma iterada de la EOM de la TF de la DTGF de A y B

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_\epsilon = \epsilon^{-1} \left[\langle [A, B]_\pm \rangle + \epsilon^{-1} \langle [A, [H, B]]_\pm \rangle + \epsilon^{-2} \langle [A, [H, [H, B]]]_\pm \rangle + \dots \right] \quad (2-65)$$

se escribe en forma compacta

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_\epsilon = (A^\dagger | (\epsilon \hat{1} - \hat{H})^{-1} B) \quad (2-66)$$

Es importante detenernos un momento para discutir la idea de conjuntos completos de operadores. Sea un estado IPG

$$|\phi\rangle = \prod_{k=1}^N a_k^\dagger |v_0\rangle \quad (2-67)$$

Denotaremos con letras i, j, k, \dots (a, b, c, \dots), los SO ocupados (vacantes) en el estado $|\phi\rangle$. Este estado puede usarse como estado de referencia a partir del cual se puede construir cualquier otro estado de N partículas. En efecto, si definimos la fila de operadores

$$|h\rangle = \left(1, \{a_a^\dagger a_i\}, \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j\}, \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_i a_j a_k\}, \dots \right) \quad (2-68)$$

donde los índices deben estar ordenados tal que $a > b > c > \dots$; $i > j > k > \dots$ y cuyo número de operadores es

$$\dim |h\rangle = 1 + \sum_{k=1}^N \binom{N}{k} \binom{M-N}{k} = \binom{M}{N} \quad (2-69)$$

donde $\bar{M} = \dim \mathcal{X}^1$. Entonces, puede demostrarse (133) que $\{|h|\phi\rangle\}$ es una base del espacio de Hilbert de N partículas debidamente antisimetrizado

$$\mathcal{X}^N = \mathcal{X}^1 \wedge \mathcal{X}^1 \wedge \mathcal{X}^1 \wedge \mathcal{X}^1 \wedge \dots \quad (N \text{ veces}) \quad (2-70)$$

donde \wedge es el producto de Grassman que se define como

$$|i\rangle \wedge |j\rangle = \frac{1}{2} (|i\rangle \otimes |j\rangle - |j\rangle \otimes |i\rangle) \quad (2-71)$$

La idea básica de este teorema está presente en la construcción del denominado espacio de Fermi-Fock

$$\mathcal{X} = \bigoplus_{i=0}^{\infty} \mathcal{X}^i = \mathcal{X}^0 \oplus \mathcal{X}^1 \oplus \mathcal{X}^2 \oplus \mathcal{X}^3 \oplus \dots \quad (2-72)$$

Si $\{|i\rangle; i=1, 2, \dots, M\}$ es una base completa y ortonormal (CONB) de \mathcal{X}^1 , entonces $\{|ij\rangle = |i\rangle \wedge |j\rangle; 1 \leq i < j \leq M\}$ es CONB de \mathcal{X}^2 y lo generamos de \mathcal{X}^1 con

$$a_i^\dagger |j\rangle = |i\rangle \quad (2-73)$$

De igual manera se fabrican \mathcal{X}^{Λ^3} de \mathcal{X}^{Λ^2} , \mathcal{X}^{Λ^4} de \mathcal{X}^{Λ^3} , etc. A orden N el espacio de Hilbert \mathcal{X}^{Λ^N} así construido, no es todo el espacio de Hilbert de N partículas sino sólo su parte antisimétrica.

Estos resultados nos permiten escribir una resolución del super-operador identidad como (74)

$$\hat{1} = |\pi^\dagger\rangle \langle \pi^\dagger | \pi^\dagger \rangle^{-1} \langle \pi^\dagger | = \sum_{kl} |\pi_k^\dagger\rangle \langle \pi_l^\dagger | \pi^\dagger \rangle_{kl} \langle \pi_l^\dagger | \quad (2-74)$$

Para utilizar esta expresión debe distinguirse el caso de operadores que cambian el número de partículas, del caso de operadores que no lo cambian. Sólo estaremos interesados en los últimos para los cuales

$$\begin{aligned} \pi^\dagger &= (\pi_2^\dagger ; \pi_4^\dagger ; \quad) \\ &= (\{a_a^\dagger a_a\}, \{a_a^\dagger a_a\} ; \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_a a_j\}, \{a_a^\dagger a_j^\dagger a_a a_b\} ; \dots) \end{aligned} \quad (2-75)$$

con las mismas restricciones en los índices que en (2-63). Entonces, para la DTGF de (2-66) obtenemos (74)

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_\epsilon = (A^\dagger | \pi^\dagger) \langle \pi^\dagger | (\epsilon \hat{1} - \hat{H} | \pi^\dagger)^{-1} (\pi^\dagger | B) \quad (2-76)$$

es decir, hemos reemplazado la inversa de un super-operador por la inversa de su matriz. Esta ecuación es la que nos permite efectuar aproximaciones sistemáticas a las funciones de Green $\langle\langle A; B \rangle\rangle_\epsilon$. Sólo si π^\dagger es completa y $|0\rangle$ el estado fundamental, obtendremos el propagador exacto. Truncando la base de operadores y aproximando $|0\rangle$, obtendremos aproximaciones, que elegidas adecuadamente serán consistentes para un orden determinado en el sentido de teoría de perturbaciones.

Como ejemplo de este formalismo, consideremos el PP

$$\langle\langle \tilde{b} ; b^\dagger \rangle\rangle_\epsilon = (\tilde{b}^\dagger | (\epsilon \hat{1} - \hat{H})^{-1} | b^\dagger) \quad (2-77)$$

donde l_b y l_b^\dagger son las filas definidas en (2-45). Como estos operadores conservan el número de partículas, la proyección interna de (2-76) la hacemos sobre el conjunto de (2-75). Con la notación utilizada para el PP resulta

$$\pi^\dagger = (q_1^\dagger, q_1; q_1^\dagger q_1^\dagger, q_1 q_1; q_1^\dagger q_1^\dagger q_1^\dagger, q_1 q_1 q_1; \dots) \quad (2-78)$$

Esta base de operadores debe ser ortonormal y completa respecto al estado que define al producto binario de (2-63). Si truncamos la base de operadores a π_2^\dagger , obtenemos

$$\langle\langle \tilde{l}_b; l_b^\dagger \rangle\rangle_E = (\tilde{l}_b^\dagger | \pi_2^\dagger) (\tilde{\pi}_2^\dagger | E \hat{1} - \hat{H} | \pi_2^\dagger)^{-1} (\tilde{\pi}_2^\dagger | l_b^\dagger) \quad (2-79)$$

es decir,

$$\langle\langle \tilde{l}_b; l_b^\dagger \rangle\rangle_E = \begin{bmatrix} (\tilde{q}_1^\dagger | q_1^\dagger) & (\tilde{q}_1^\dagger | q_1) \\ (\tilde{q}_1 | q_1^\dagger) & (\tilde{q}_1 | q_1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (\tilde{q}_1^\dagger | \hat{R} q_1^\dagger) & (\tilde{q}_1^\dagger | \hat{R} q_1) \\ (\tilde{q}_1 | \hat{R} q_1^\dagger) & (\tilde{q}_1 | \hat{R} q_1) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} (\tilde{q}_1^\dagger | q_1^\dagger) & (\tilde{q}_1^\dagger | q_1) \\ (\tilde{q}_1 | q_1^\dagger) & (\tilde{q}_1 | q_1) \end{bmatrix} \quad (2-80)$$

o bien con la notación vista en la sección anterior para cada término

$$\langle\langle \tilde{l}_b; l_b^\dagger \rangle\rangle_E = \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & -\lambda^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E\lambda - A & -B \\ -B^* & -E\lambda^* - A^* \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & -\lambda^* \end{bmatrix} \quad (2-81)$$

que es idéntica a (2-54). Si ahora aproximamos $|0\rangle$ por $|HF\rangle$, tenemos $\lambda = 1$ y A, B dadas por las expresiones de (2-56) y (2-57). Entonces,

$$\langle\langle \tilde{l}_b; l_b^\dagger \rangle\rangle_E = \begin{bmatrix} E - 1 - A & B \\ B^* & -E - 1 - A^* \end{bmatrix}^{-1} \quad (2-82)$$

que es idéntica a (2-55). De esta manera, truncando π^\dagger por π_2^\dagger y aproximando $|0\rangle$ por $|HF\rangle$ hemos reobtenido la aproximación RPA al PP en un contexto diferente al de desacoplamiento de la EOM, vista en la sección anterior.

2-6. Teoría de perturbaciones

El hamiltoniano molecular se divide en dos partes

$$H = H_0 + V \quad (2-83)$$

donde pedimos que V sea mucho más chico que H_0 , en el sentido de que su contribución a la energía sea mucho menor que la de H_0 . El hamiltoniano sin perturbar H_0 y el hamiltoniano total H satisfacen

$$H_0 |j_0\rangle = E_{0j} |j_0\rangle \quad H |j\rangle = E_j |j\rangle \quad (2-84)$$

Introduciendo una variable ξ , pidiendo normalización intermedia $\langle j_0 | j \rangle = 1$ (134) y definiendo un proyector $Q = 1 - |j_0\rangle\langle j_0|$, puede obtenerse (74)

$$|j\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left[(\epsilon - H_0)^{-1} Q (\epsilon - E_j + V) \right]^n |j_0\rangle \quad (2-85)$$

Multiplicando la segunda de (2-84) por $|j_0\rangle$ a la izquierda y utilizando (2-85)

$$E_j - E_{0j} = \sum_{n=0}^{\infty} \langle j_0 | V \left[(\epsilon - H_0)^{-1} Q (\epsilon - E_j + V) \right]^n |j_0\rangle \quad (2-86)$$

La corrección de orden k de la energía la obtenemos desarrollando la sumatoria hasta el término $k-1$. Si en (2-86) hacemos $\xi = E_{0j}$, obtenemos la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (RSPT)(134) y si hacemos $\xi = E_j$, obtenemos la teoría de perturbaciones de Brillouin-Wigner (BWPT)(134). A partir de (2-86) tenemos

$$E_j^{(1)} = \langle j_0 | V |j_0\rangle \quad (2-87)$$

$$E_j^{(2)} = \langle j_0 | V (\epsilon - H_0)^{-1} Q V |j_0\rangle \quad (2-88)$$

La corrección de primer orden para la energía, $E_j^{(1)}$, es independiente de ξ y por lo tan-

to, idéntica tanto en BVPT como en ASPT. De (2-85) obtenemos


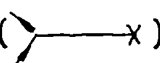
$$|j^{(1)}\rangle = (\mathcal{E} - H_0)^{-1} Q V |j_0\rangle \quad (2-89)$$

$$|j^{(2)}\rangle = (\mathcal{E} - H_0)^{-1} Q (\mathcal{E} - E_j + V) (\mathcal{E} - H_0)^{-1} Q V |j_0\rangle \quad (2-90)$$

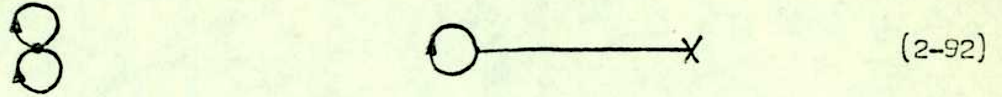
Consideremos un sistema compuesto por dos subsistemas A y B que no interactúan. Entonces, $H = H_{0A} + V_A + H_{0B} + V_B$. Sin embargo, la corrección a la energía de orden n para \mathcal{E} arbitrario, no es la suma de las energías de orden n de los dos subsistemas. Si elegimos $\mathcal{E} = E_{0jA} + E_{0jB}$ como en ASPT, el problema se soluciona y los llamados términos inconsistentes de tamaño, provenientes de distintos sumandos de (2-86) se cancelan exactamente (74). En la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT) (77,78), la cancelación de los términos inconsistentes de tamaño se efectúa formalmente desde un comienzo, de tal manera que los cálculos se simplifican. Entonces (74)

$$E_j^{(m)}(MB) = \langle j_0 | V [(\mathcal{E}_{0j} - H_0)^{-1} Q V]^m | j_0 \rangle_L \equiv E_j^{(m)}(RS) \quad (2-91)$$

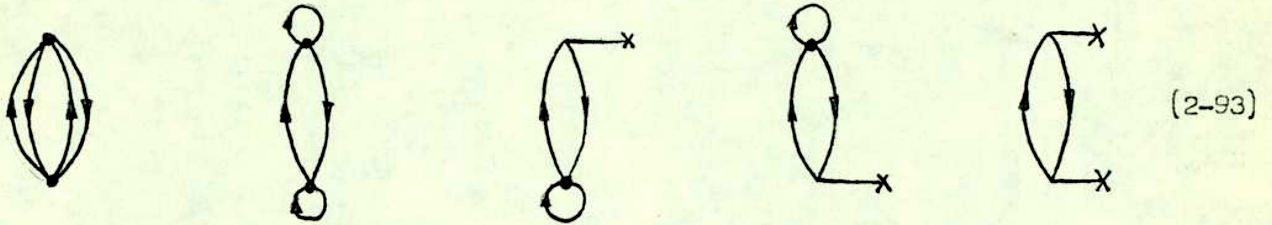
donde la L proviene de "linked" y se refiere al tipo de diagramas que deben considerarse para obtener la corrección a la energía para un orden determinado. Los diagramas que vamos a utilizar se denominan diagramas de Huggenholtz (HD) (74) y las reglas para construirlos son ($V = W - U$):

1. Represente cada una de las interacciones de dos electrones (W) por un punto (\bullet) que tenga dos líneas salientes y dos líneas entrantes () y cada uno de los términos monoeléctricos ($-U$) por una línea sólida que termine donde una de las líneas anteriores entra y otra sale ().
2. Utilizando un eje temporal, dibuje todas las maneras posibles para un orden n dado de ubicar m puntos y $n-m$ líneas sólidas; para $m = 0, 1, 2, \dots, n$.
3. Conecte las líneas entrantes y salientes de un punto y las líneas sólidas, de todas las maneras posibles tal que el diagrama resultante sea "linked", es decir no pueda separarse en dos diagramas sin tener que cortar alguna línea.

Por ejemplo, para el orden uno, sólo hay dos diagramas posibles



y para el orden dos



Las expresiones analíticas correspondientes a estos HD se obtienen desarrollando las interacciones (•) por líneas onduladas (~~~~), para obtener el diagrama de Brandow (BD) equivalente (135) y luego utilizando el siguiente conjunto de reglas para los BD

1. Asigne índices de agujero i, j, k, \dots a las líneas que bajan, e índices de partícula a, b, c, \dots a las que suben. A los circuitos se les asigna índice de partícula \bigcirc
2. El numerador de la expresión algebraica asociada contiene productos de las integrales monoeléctricas (si las hay) y de las bielectrónicas antisimetrizadas. Los índices se asignan con la regla $\langle \text{sale} | -U | \text{entra} \rangle$ y $\langle \text{LO RO} || \text{LI RI} \rangle$ ("left out, right out; left in, right in", como en el paso del tango).
3. El denominador se forma con un producto de factores que se obtienen como la suma de las energías de agujero menos las de partícula, para cada línea horizontal que corte el diagrama entre pares sucesivos de líneas de interacción.
4. Multiplique el numerador por $2^{-n} (-1)^{\lambda+h}$, donde n es el número de pares de líneas equivalentes (líneas que comienzan en la misma interacción, terminan en la misma interacción y poseen el mismo sentido), h es el número de líneas de agujero presentes en el diagrama y λ es el número de circuitos cerrados.
5. Suma sobre todos los índices de partícula y de agujero presentes en el diagrama.



Por ejemplo, el primer HD de (2-93) tiene un BD y una expresión algebraica

$$= \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{|\langle ij || ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \tag{2-94}$$

Si en el desarrollo $H = H_0 + V$, elegimos H_0 como el operador de Fock (orden cero en la perturbación)

$$H_0 = F = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i \quad (2-95)$$

$$V = \frac{1}{4} \sum_{ijkl} (ijkl) a_i^\dagger a_k^\dagger a_j a_l - \sum_{nij} (nn||ij) a_i^\dagger a_j = W - U \quad (2-96)$$

el potencial V resultante se denomina potencial de fluctuación, pero usualmente nos referiremos a él como potencial de correlación electrónica. Esta elección es un tanto arbitraria, pues el potencial coulombiano no posee un orden natural de perturbación. La ventaja de utilizar F como el orden cero reside en que todos los diagramas que contienen el circuito  se cancelan (excepto para el orden uno) con diagramas idénticos, pero que tengan símbolo  en el mismo lugar. Por ejemplo, para la energía de segundo orden, el segundo diagrama de (2-93) se cancela con el quinto y el tercero con el cuarto. La energía de segundo orden de (2-88) es

$$E_j^{(2)}(RS) = \sum_{k_0 \neq j_0} \frac{\langle j_0 | V | k_0 \rangle \langle k_0 | V | j_0 \rangle}{E_{0j} - E_{0k}} \quad (2-97)$$

donde con esta misma elección de H_0 , $|j_0\rangle$ resulta igual a $|HF\rangle$. Si $|k_0\rangle$ es simplemente excitado, su contribución a la suma es nula debido al teorema de Brillouin, y si es triplemente excitado ó más, también es cero, pues H no contiene operadores de más de dos partículas. Luego, las contribuciones a (2-97) sólo provienen de los estados doblemente excitados. En ese caso ($|j_0\rangle = |HF\rangle$)

$$\langle j_0 | V a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j | j_0 \rangle = \langle ij || ab \rangle \quad (2-98)$$

$$E_{0j} - E_{0k} = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b \quad (2-99)$$

y reemplazando en (2-97) reobtenemos, entonces, el resultado de (2-94) para el primer diagrama de (2-93). La corrección de primer orden del determinante de referencia la obtenemos de (2-89)

$$|j^{(1)}\rangle = \sum_{k_0 \neq j_0} \frac{\langle k_0 | V | j_0 \rangle}{E_{j_0} - E_{k_0}} |k_0\rangle = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} K_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j |j_0\rangle \quad (2-100)$$

y entonces, sólo aparecen excitaciones dobles debido al teorema de Brillouin. Los coeficientes de correlación K_{ij}^{ab} definidos en (2-100) resultan ser

$$K_{ij}^{ab} = \frac{-\langle ij || ab \rangle^*}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (2-101)$$

La corrección de segundo orden para $|j_0\rangle$ a partir de (2-90) contiene contribuciones de determinantes simple, doble, triple y cuádruplemente excitados de $|j_0\rangle$.

2-7. Análisis diagramático de los propagadores

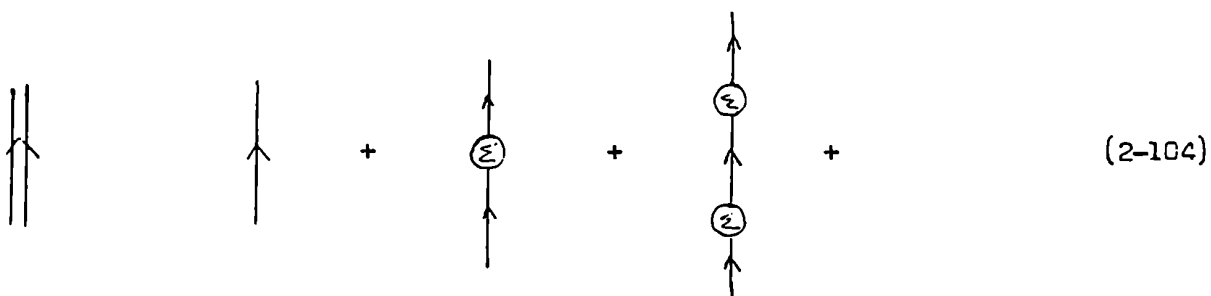
La ecuación de Dyson para el propagador electrónico

$$\hat{G}(E) = G_0(E) + G_0(E) \hat{\Sigma}(E) G(E) \quad (2-102)$$



donde $G_0(E)$ es el propagador de orden cero y $\hat{\Sigma}(E)$ es la autoenergía; puede representarse gráficamente



$$(2-103)$$



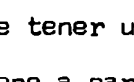
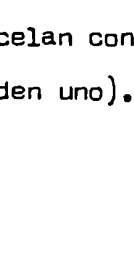
$$(2-104)$$

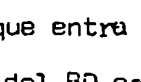
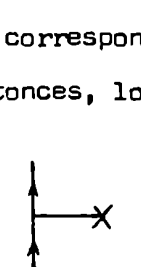
La matriz de autoenergía $\Sigma(E)$ puede escribirse hasta un orden n dado en términos de un conjunto de HD. Los diagramas que aparecen son los mismos de aplicar las reglas enunciadas en la sección anterior con la tercera modificada de tal manera que al conectar líneas, el diagrama resultante debe tener una que entra y otra que sale. La expresión algebraica asociada al HD se obtiene a partir del BD equivalente y las reglas para los mismos, con la tercera modificada de tal manera que un término $(-1)^{h'}$ E se agrega a cada factor en el denominador si la suma de líneas internas es impar. Aquí h' es el número de líneas de agujero internas en el diagrama. Si elegimos $H_0 = F$, todos los diagramas con el circuito  se cancelan con el correspondiente a  insertado en el mismo lugar (inclusive a orden uno). Entonces, los diagramas de primer orden



(2-105)

se cancelan uno con el otro y los únicos de segundo orden son


 $=$

 $= \frac{1}{2} \sum_{i a b} \frac{\langle r i || b a \rangle \langle b a || s i \rangle}{-E + \epsilon_i - \epsilon_a - \epsilon_b}$
(2-106)


 $=$

 $= \frac{1}{2} \sum_{i j a} \frac{\langle j i || r a \rangle \langle s a || j i \rangle}{E + \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a}$
(2-107)

el diagrama asociado al propagador de orden cero, G_0 es


 $(E + \epsilon_r) \delta_{rs}$
(2-108)

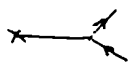

La ecuación de Bethe-Salpeter para el lPHP se escribe

$$G(E) = G_0(E) + G_0(E) M(E) G(E) \tag{2-109}$$

y puede representarse gráficamente

$$(2-110)$$

$$(2-111)$$

donde $M(E)$ es la autoenergía de p-h. Si elegimos $H_0 = F$ los HD de $M(E)$ que contienen  se cancelan con los correspondientes . En la base de SO canónicos

$$\langle\langle Q_{ai}; Q_{bj} \rangle\rangle_E^{-1} = (E + \epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} - M_{ai,bj}(E) \quad (2-112)$$

Vamos a establecer ahora una vinculación entre el análisis diagramático aquí descrito y el álgebra de super-operadores desarrollada en la sección 2-5. Para ello escribimos el PP

$$\langle\langle \tilde{b}; b^\dagger \rangle\rangle_E = (\tilde{b}^\dagger | \pi^\dagger) (\pi^\dagger | \hat{R} \pi^\dagger)^{-1} (\pi^\dagger | b^\dagger) \quad (2-113)$$

Los valores de expectación en (2-113) se calculan utilizando un operador densidad que desarrollamos por RSPT: $\rho = \rho_0 + \rho_1 + \rho_2 + \dots$, donde

$$\rho_0 = |HF\rangle\langle HF| \quad \rho_1 = |HF\rangle\langle 11 + 11\rangle\langle HF|; \text{ etc.} \quad (2-114)$$

Para obtener un PP consistente a segundo orden alcanza con truncar π^\dagger a $\pi_2^\dagger, \pi_4^\dagger$ y $\rho = \rho_0 + \rho_1$; donde como vimos en (2-100), las contribuciones a $|11\rangle$ provienen de estados doblemente excitados. La base de operadores π_2^\dagger y π_4^\dagger son ortonormales para $|HF\rangle$ pero no para $|0\rangle$. Usando el método de Gram-Schmidt podemos generar una nueva base ortonormal

$$\pi^{\dagger} = (|h_2; |h_4; |h_6; \dots) = (Q, Q^{\dagger}; Q^2, Q^{\dagger}Q^{\dagger}; Q^3, Q^{\dagger}Q^{\dagger}Q^{\dagger}; \dots) \quad (2-115)$$

que satisface

$$(|h_2 | h_2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \equiv \overset{\sim}{\mathbb{1}} \quad (|h_2 | h_4) = 0 \quad ; \quad (|h_4 | h_4) = \overset{\sim}{\mathbb{1}} ; \text{ etc.} \quad (2-116)$$

Despreciando términos de orden superior al segundo, los nuevos operadores resultan ser (9)

$$Q_{ai}^{\dagger} = a^{\dagger}_a a_i + \frac{1}{4} \sum_{bckl} K_{kl}^{ac} K_{kl}^{bc*} a^{\dagger}_b a_i + \frac{1}{4} \sum_{abjk} K_{jk}^{ab} K_{ik}^{ab*} a^{\dagger}_a a_j \quad (2-117)$$

Entonces, el PP de (2-113) se escribe

$$\langle \tilde{b}; b^{\dagger} \rangle_E = \begin{bmatrix} (b^{\dagger} | h_2) & (b^{\dagger} | h_4) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (|h_2 | \hat{R} | h_2) & (|h_2 | \hat{R} | h_4) \\ (|h_4 | \hat{R} | h_2) & (|h_4 | \hat{R} | h_4) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} (|h_2 | b^{\dagger}) \\ (|h_4 | b^{\dagger}) \end{bmatrix} \quad (2-118)$$

Usando que $(b^{\dagger} | h_4) = (|h_4 | b^{\dagger}) = 0$, técnica de particiones (134) para la matriz inversa y definiendo

$$\hat{R} = \hat{H} + \hat{H} |h_4) (|h_4 | \hat{R} | h_4)^{-1} (|h_4 | \hat{H} \quad (2-119)$$

resulta

$$\langle \tilde{b}; b^{\dagger} \rangle_E = \begin{bmatrix} \epsilon \mathbb{1} - (Q^{\dagger} | \hat{R} | Q^{\dagger}) & (Q^{\dagger} | \hat{R} | Q) \\ (Q | \hat{R} | Q^{\dagger}) & -\epsilon \mathbb{1} - (Q | \hat{R} | Q) \end{bmatrix}^{-1} \quad (2-120)$$

Utilizando las definiciones

$$A = (Q^{\dagger} | \hat{H} | Q) \quad (2-121)$$

$$B = (Q^+ | \hat{H} Q) \quad (2-122)$$

$$C = (Q^+ Q^+ | \epsilon \hat{1} - \hat{H} | Q^+) = -(Q^+ Q^+ | \hat{H} | Q^+) \quad (2-123)$$

$$D = (Q^+ Q^+ | \hat{H} | Q^+ Q^+) \quad (2-124)$$

$$G = (Q Q | \hat{H} | Q^+) \quad (2-125)$$

obtenemos

$$(Q^+ | \hat{R} | Q^+) = A + \tilde{C} (E_{11} - D)^{-1} C + \tilde{G} (-E_{11} - D^*)^{-1} G \quad (2-126)$$

Si usamos $\rho_0 = |HF\rangle\langle HF|$, para calcular los valores medios y $\hat{H} = \hat{F} + \hat{V}$, tenemos términos no nulos de orden cero sólo para A y D ; y de orden uno para A , B , C y D . En cambio para G debemos usar ρ_1 y como $(Q Q | Q^+) = 0$, resulta al menos de orden dos. Desarrollando la matriz inversa del tercer término, el mismo resulta al menos de cuarto orden. Entonces, reteniendo términos de hasta segundo orden

$$(Q^+ | \hat{R} | Q^+) = A(0) + A(1) + A(2) + \tilde{C}(1) [E_{11} - D(0)]^{-1} C(1) \quad (2-127)$$

Análogamente

$$(Q^+ | \hat{R} | Q) = B + \tilde{C} (E_{11} - D)^{-1} C^* + \tilde{G} (-E_{11} - D^*)^{-1} C^* \quad (2-128)$$

La aproximación SOPPA ("Second Order Polarization Propagator Approximation") (73) es entonces

$$P^{(2)}(E) = \begin{bmatrix} E\mathbb{1} - A(0,1,2) - \tilde{C}(1) [E\mathbb{1} - D(0)]^{-1} C(1) & B(1,2) \\ B^*(1,2) & -E\mathbb{1} - A^*(0,1,2) - \tilde{C}^*(1) [E\mathbb{1} - D^*(0)]^{-1} C^*(1) \end{bmatrix}^{-1} \quad (2-129)$$

Usando técnica de particiones el PHP puede obtenerse a partir de (2-120)

$$\begin{aligned} \langle Q; Q^\dagger \rangle_E^{-1} &= E\mathbb{1} - (Q^\dagger | \hat{R} | Q) [-E\mathbb{1} - (Q | \hat{R} | Q)]^{-1} (Q | \hat{R} | Q^\dagger) \\ &= E\mathbb{1} - M(E) \end{aligned} \quad (2-130)$$

Hemos proyectado el efecto del subespacio h-p sobre el p-h. Para la autoenergía de p-h consistente a segundo orden, obtenemos entonces

$$M^{(2)}(E) = A(0) + A(1) + A(2) + \tilde{C}(1) [E\mathbb{1} - D(0)]^{-1} C(1) + \tilde{B}(1) [-E\mathbb{1} - A^*(0)]^{-1} B(1) \quad (2-131)$$

La aproximación de primer orden al PP y a la autoenergía son

$$P^{(1)}(E) = \begin{bmatrix} E\mathbb{1} - A(0,1) & B(1) \\ B^*(1) & -E\mathbb{1} - A^*(0,1) \end{bmatrix}^{-1} \quad (2-132)$$

$$M^{(1)}(E) = A(0) + A(1) \quad (2-133)$$

Los elementos de matriz que aparecen en estas ecuaciones son

$$\begin{aligned} [A(0)]_{a_i, b_j} &= \langle HF | [\bar{c}_a, [F, \bar{b}_j]] | HF \rangle \\ &= (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} \end{aligned} \quad (2-134)$$

$$\begin{aligned}
 [A(1)]_{ai,bj} &= \langle HF | [\bar{a}_i, [v, \bar{b}_j]] | HF \rangle \\
 &= \langle ja || bi \rangle
 \end{aligned} \tag{2-135}$$

$$\begin{aligned}
 [A(2)]_{ai,bj} &= \langle HF | [\bar{a}_i, [v, \bar{b}_j]] | DE(1) \rangle \\
 &= -\frac{\delta_{ij}}{2} \sum_{ckl} \langle ac || kl \rangle K_{kl}^{ac} + \frac{\delta_{ab}}{2} \sum_{cak} \langle jk || cd \rangle K_{ik}^{cd}
 \end{aligned} \tag{2-136}$$

$$\begin{aligned}
 [B(1)]_{ai,bj} &= \langle HF | [\bar{a}_i, [v, \bar{b}_j]] | HF \rangle \\
 &= \langle ba || ij \rangle
 \end{aligned} \tag{2-137}$$

$$\begin{aligned}
 [B(2)]_{ai,bj} &= \langle DE(1) | [\bar{a}_i, [v, \bar{b}_j]] | HF \rangle \\
 &= -\sum_{ck} (\langle jc || ka \rangle K_{ki}^{bc} + \langle ic || kb \rangle K_{jk}^{ac}) - \frac{1}{2} \sum_{cd} \langle cd || ba \rangle K_{ji}^{cd} - \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle ij || kl \rangle K_{ki}^{ab}
 \end{aligned} \tag{2-138}$$

$$\begin{aligned}
 [C(1)]_{abj,ck} &= \langle HF | [\bar{a}_i \bar{b}_j, [v, \bar{c}_k]] | HF \rangle \\
 &= -\delta_{ac} \langle kb || ij \rangle + \delta_{bc} \langle ka || ij \rangle - \delta_{ik} \langle ab || jk \rangle + \delta_{jk} \langle ab || ik \rangle
 \end{aligned} \tag{2-139}$$

$$\begin{aligned}
 [D(0)]_{aibj,ckdl} &= \langle HF | [\bar{b}_j \bar{a}_i, [F, \bar{c}_k \bar{d}_l]] | HF \rangle \\
 &= (\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b) \delta_{ac} \delta_{ik} \delta_{bd} \delta_{jl}
 \end{aligned} \tag{2-140}$$

donde $|DE(1)\rangle$ son estados doblemente excitados con coeficientes de correlación de orden uno.

La aproximación de primer orden del PP resulta ser la aproximación RPA ó TDHF. Si en (2-132) partimos el efecto del subespacio h-p sobre el p-h obtenemos

$$\langle\langle \tilde{Q}; Q^{\dagger} \rangle\rangle_E^{-1} = E\mathbb{1} - A(0) - A(1) - B(1) [-E\mathbb{1} - A^*(0) - A^*(1)]^{-1} B^*(1) \quad (2-141)$$

Vemos que debido a la presencia de la matriz inversa esta expresión contiene términos de orden superior a uno. La diferencia de autoenergías entre (2-141) y (2-133) es

$$\begin{aligned} B(1) [-E\mathbb{1} - A^*(0) - A^*(1)]^{-1} B^*(1) &= B(1) [-E\mathbb{1} - A^*(0)]^{-1} B^*(1) + \\ &+ B(1) [-E\mathbb{1} - A^*(0)]^{-1} A^*(1) [-E\mathbb{1} - A^*(0)]^{-1} B^*(1) + \dots \end{aligned} \quad (2-142)$$

En términos diagramáticos esta diferencia corresponde a una serie infinita, series que suelen denominarse "efectos colectivos"

$$\text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \dots + \text{Diagram 3} \quad (2-143)$$

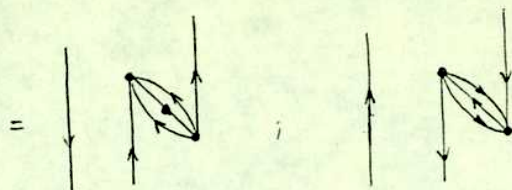
Esta serie infinita está presente y caracteriza al método RPA, pero no aparece en la aproximación de primer orden al LPHF.

La expresión obtenida para $M^{(2)}(E)$ a segundo orden puede relacionarse con los diagramas de Huggenholtz de orden cero, uno y dos siguientes;

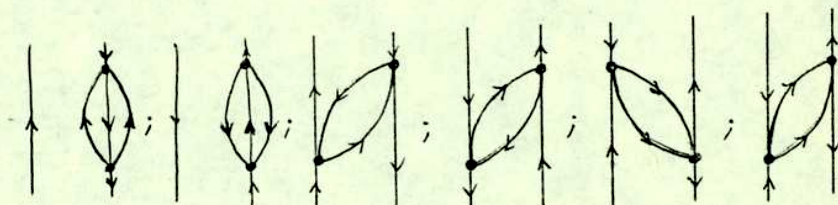
$$E\mathbb{1} - A(0) = \begin{array}{c} | \\ \uparrow \\ | \\ \downarrow \\ | \end{array} \quad (2-144)$$

$$A(1) = \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \times \\ \nwarrow \quad \nearrow \end{array} \quad (2-145)$$

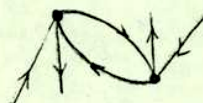
/A(2)



(2-146)

 $\tilde{C}(1)[E1 - D(0)]^{-1} C(1) =$


(2-147)

 $\tilde{B}(1)[E1 - A^*(0)]^{-1} B(1) =$


(2-148)

CAPITULO 3; LAS INESTABILIDADES DE HF Y EL METODO DE CHF

3-1. Clasificación de las inestabilidades de Hartree-Fock restricto

Habíamos visto en 1-3 que la aproximación de HF obtenida es estable, es decir corresponde a un mínimo de la energía, si la matriz

$$\Delta = \begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} > 0 \quad (3-1)$$

es definida positiva, donde como ya vimos

$$A = \langle [q_1, [H, q_1^\dagger]] \rangle = \langle [q_1^\dagger, [H, q_1]] \rangle^* \quad (3-2)$$

$$B = \langle [q_1, [H, q_1]] \rangle = \langle [q_1^\dagger, [H, q_1^\dagger]] \rangle^* \quad (3-3)$$

siendo q_1^\dagger la fila de operadores bosónicos que producen una excitación de una partícula-agujero al estado $|HF\rangle$. Analizamos a continuación solamente el caso en que los spin-orbitales son reales. Luego, la condición de estabilidad (3-1) se escribe

$$\Delta = \begin{bmatrix} A & B \\ B & A \end{bmatrix} > 0 \quad (3-4)$$

Introduciendo la transformación unitaria generada por ($\dim \psi = \dim \Delta$)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (3-5)$$

la condición de estabilidad queda como

$$\psi \Delta \psi^\dagger = \begin{bmatrix} A + B & 0 \\ 0 & A - B \end{bmatrix} > 0 \quad (3-6)$$

es decir, todos los autovalores de $A \pm B$ deben ser mayores que cero. Si el estado $|HF\rangle$ del que queremos estudiar su estabilidad, es del tipo CS-RHF (orbitales espaciales doblemente ocupados con spin α y con spin β), podemos introducir como vimos en 1-6 operadores de p-h tensoriales singlete y triplete para generar transformaciones a una nueva base, donde el problema resulta separado en bloques. Por ejemplo, el elemento a_i, b_j de la matriz $(A + B)_{a_i, b_j}$, donde si ahora a, i, b y j indican sólo la parte espacial del SO, puede agruparse dentro del problema general (3-4) como un bloque de 4x4 correspondiente a los ordenamientos $\alpha\alpha, \beta\beta, \alpha\beta$ y $\beta\alpha$ de los índices de spin de cada par de índices de transición a_i , tal que $\langle n_e \rangle < \langle n_i \rangle$. Integrando la parte de spin de las integrales que aparecen en (3-2) y (3-3), resulta

$$(A + B)_{a_i, b_j} = \begin{bmatrix} \Delta + i_1 - i_2 - i_3 + i_4 & i_1 - i_3 & 0 & 0 \\ i_1 - i_3 & \Delta + i_1 - i_2 - i_3 + i_4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta - i_2 & -i_4 \\ 0 & 0 & -i_4 & \Delta - i_2 \end{bmatrix} \quad (3-7)$$

$$(A - B)_{a_i, b_j} = \begin{bmatrix} \Delta + i_1 - i_2 + i_3 - i_4 & i_1 + i_3 & 0 & 0 \\ i_1 + i_3 & \Delta + i_1 - i_2 + i_3 - i_4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta - i_2 & -i_4 \\ 0 & 0 & -i_4 & \Delta - i_2 \end{bmatrix} \quad (3-8)$$

donde $\Delta = \epsilon_\alpha - \epsilon_i$; $i_1 = (a_i, b_j)$, $i_2 = (a_b, j_i)$, $i_3 = (a_i, b_j)$, $i_4 = (a_j, b_i)$; son integrales entre los orbitales espaciales correspondientes. Estas matrices se diagonalizan con la transformación unitaria

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3-9)$$

Definiendo, entonces (para índices espaciales a_i, b_j)

$$({}^1/A)_{ai,bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} - (ab, ji) + 2(ai, bj) \quad (3-10)$$

$$({}^1/B)_{ai,bj} = (aj, bi) - 2(ai, bj) \quad (3-11)$$

$$({}^3/A)_{ai,bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} - (ab, ji) \quad (3-12)$$

$$({}^3/B)_{ai,bj} = (aj, bi) \quad (3-13)$$

resulta que el problema (3-4) se separa en bloques dando lugar a 8 subproblemas: ${}^1/A - {}^1/B$, ${}^3/A - {}^3/B$ (tres veces degenerado) y ${}^1/A + {}^1/B = {}^3/A + {}^3/B$ (cuatro veces degenerado). Las inestabilidades así clasificadas se denominan de tipo singlete, no-singlete y no-real, respectivamente, si alguna de estas matrices tiene autovalores negativos. La presencia de una inestabilidad en la función CS-RHF implica la existencia de otro determinante de Slater con energía menor que el considerado. El carácter del extremo depende de los autovalores de las matrices ${}^1,3/A \pm {}^1,3/B$. Si alguna de ellas (pero no todas) posee autovalores negativos, estamos en presencia de un punto de ensilladura. El autovector asociado a un autovalor negativo da una dirección de búsqueda de otra solución con energía más baja. El análisis de estabilidad aquí efectuado corresponde solamente al carácter local del extremo y por lo tanto, el hecho de que todas las matrices arriba mencionadas sean definidas positivas, es condición necesaria pero no suficiente para que el extremo sea el mínimo absoluto. Por lo tanto, este estudio de la estabilidad deja abierto el problema del dilema de simetría mencionado en el capítulo 1.

Los tres tipos de inestabilidades están asociadas a las tres restricciones del estado CS-RHF: espacial, de spin y de SO reales. Si por ejemplo la inestabilidad es de tipo singlete el o los autovectores asociados a los autovalores negativos pueden utilizarse para generar un nuevo conjunto de SO (que generalmente resultan no adaptados a la simetría espacial), con los cuales hallar a través del proceso autoconsistente el determinante con menor energía. Para el caso de inestabilidades no singlete, podemos levantar la restricción de spin efectuando, por ejemplo, un cálculo DQDS y para el caso de inestabilidades no-reales, extendiendo la base de SO para utilizar funciones complejas.

3-2. El método de CHF

La idea del método de Hartree-Fock acoplado (CHF) es usar teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) de segundo orden sobre el estado de HF, para obtener un nuevo estado con características de extremo pero frente a un hamiltoniano que ahora incluye operadores monoeléctricos de perturbación. Para estudiar las ecuaciones de CHF vamos a utilizar los resultados obtenidos en 2-3.

El nuevo hamiltoniano de interés es

$$H = \sum_{rs} (h_{rs}^{(0)} + h_{rs}) a_r^\dagger a_s + \sum_{rsr's'} \frac{1}{2} (rs, r's') a_r^\dagger a_{r'}^\dagger a_{s'} a_s \quad (3-14)$$

donde hemos incluido la perturbación monoeléctrica

$$h_{rs} = \int u_r^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) u_s(\mathbf{r}_1) d^3r_1 \quad (3-15)$$

siendo h el hamiltoniano de perturbación en primera cuantificación y $h^{(0)}$ el hamiltoniano de una partícula anterior (energía cinética de los electrones más interacción coulombiana con los núcleos). Ante una transformación unitaria, tenemos para el primer orden, igual que antes

$$\delta \langle H \rangle = i \sum_{f\sigma} \lambda_{f\sigma} \langle [a_{f\sigma}^\dagger a_\sigma, H] \rangle$$

$$= \sum_{f < \sigma} [i \hbar \rho_{\sigma}^* \lambda_{\rho\sigma} - i \hbar \rho_{\sigma} \lambda_{\rho\sigma}^*] [\langle n_{\rho} \rangle - \langle n_{\sigma} \rangle] \quad (3-16)$$

Nótese que nuevamente los términos con $\langle n_{\rho} \rangle = \langle n_{\sigma} \rangle$ no contribuyen a la variación. Definiendo un índice m asociado a ρ, σ tal que $\langle n_{\rho} \rangle < \langle n_{\sigma} \rangle$, y

$$D_m = i \hbar \rho_{\sigma} [\langle n_{\sigma} \rangle - \langle n_{\rho} \rangle] \quad (3-17)$$

resulta

$$\delta \langle H \rangle = \sum_m [D_m^* \lambda_m + D_m \lambda_m^*] \quad (3-18)$$

es decir, hemos perdido el carácter de extremo del estado. Para el caso de SO reales y utilizando notación matricial, la corrección hasta el segundo orden en la energía es

$$\Delta = \tilde{\lambda} D^* + \tilde{\lambda}^* D + \frac{1}{2} \tilde{\lambda}^* (A \lambda + B \lambda^*) + \frac{1}{2} \tilde{\lambda} (A \lambda^* + B \lambda) \quad (3-19)$$

La transformación unitaria que reestablezca el carácter de extremo debe satisfacer

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \lambda} = \frac{\partial \Delta}{\partial \lambda^*} = 0 ; \text{ es decir}$$

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda \\ \lambda^* \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} D \\ D^* \end{bmatrix} \quad (3-20)$$

Este sistema de ecuaciones se conoce con el nombre de ecuaciones CHF (27,28). Para el caso de SO reales que estamos analizando es inmediato verificar que una de las ecuaciones es el complejo conjugado de la otra. Definiendo $\alpha = -i \lambda$, $D = i \hbar$ y utilizando (3-20), la energía de segundo orden puede escribirse como

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{2} (\tilde{D}^* \lambda + \tilde{D} \lambda^*) \\ &= \frac{1}{2} (\tilde{\hbar}^* \alpha + \tilde{\hbar} \alpha^*) \end{aligned} \quad (3-21)$$

y las ecuaciones de CHF (6-20)

$$\begin{bmatrix} A & -B \\ -B & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \alpha^* \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} h \\ h^* \end{bmatrix} \quad (3-22)$$

Introduciendo la transformación unitaria generada por

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3-23)$$

y separando la parte real e imaginaria

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_1 + i \alpha_2 \\ -h &= h_1 + i h_2 \end{aligned} \quad (3-24)$$

nos queda

$$\begin{bmatrix} A+B & 0 \\ 0 & A-B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i \alpha_2 \\ \alpha_1 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} i h_2 \\ h_1 \end{bmatrix} \quad (3-25)$$

y para la energía

$$\begin{aligned} \Delta &= \tilde{h}_1 \alpha_1 + \tilde{h}_2 \alpha_2 \\ &= -\tilde{h}_1 [A-B]^{-1} h_1 - \tilde{h}_2 [A+B]^{-1} h_2 \end{aligned} \quad (3-26)$$

Si el estado de HF que estamos perturbando es un singlete del tipo CS-RHF, tenemos que

$\langle n_a \rangle - \langle n_f \rangle = 1$ para todo a, f tal que $\langle n_f \rangle < \langle n_a \rangle$; podemos asociar un índice $m = a$ para las transiciones entre orbitales vacantes y ocupados ($a \rightarrow i$), y podemos utilizar la

misma matriz Q de (3-9) para diagonalizar cada bloque correspondiente al conjunto de índices espaciales a_i, b_j . Entonces, obtenemos

$$Q (A + B)_{a_i, b_j} Q = \text{diag} ({}^3/A + {}^3/B ; {}^1/A + {}^1/B ; {}^3/A - {}^3/B ; {}^3/A + {}^3/B)_{a_i, b_j} \quad (3-27)$$

$$Q (A - B)_{a_i, b_j} Q = \text{diag} ({}^3/A - {}^3/B ; {}^1/A - {}^1/B ; {}^3/A + {}^3/B ; {}^3/A - {}^3/B)_{a_i, b_j}$$

donde diag indica una matriz diagonal cuyos elementos son los que figuran a continuación. Para la energía tenemos

$$\begin{aligned} \Delta &= -1/2 \sum_{i=1}^8 \tilde{h}^{(i)} P^{-1(i)} h^{(i)} \\ &= 1/2 \sum_{i=1}^8 \tilde{h}^{(i)} \alpha^{(i)} \end{aligned} \quad (3-28)$$

donde, reordenando por comodidad los términos de (3-21)

i	$P(i)$	$h(i)$	
1	${}^1/A - {}^1/B$	S	$\text{Re} (h_{\alpha\alpha} + h_{\beta\beta})^*$
2	${}^3/A - {}^3/B$	NS	$\text{Re} (h_{\alpha\alpha} - h_{\beta\beta})$
3	${}^3/A - {}^3/B$	NS	$\text{Re} (h_{\alpha\beta} + h_{\beta\alpha})$
4	${}^3/A + {}^3/B$	3NR	$\text{Re} (h_{\alpha\beta} - h_{\beta\alpha})$
5	${}^1/A + {}^1/B$	1NR	$\text{Im} (h_{\alpha\alpha} + h_{\beta\beta})$
6	${}^3/A + {}^3/B$	3NR	$\text{Im} (h_{\alpha\alpha} - h_{\beta\beta})$
7	${}^3/A + {}^3/B$	3NR	$\text{Im} (h_{\alpha\beta} + h_{\beta\alpha})$
8	${}^3/A - {}^3/B$	NS	$\text{Im} (h_{\alpha\beta} - h_{\beta\alpha})$

Las ecuaciones de CHF se desacoplan en 8 problemas independientes (67)

$$P^{(i)} \alpha^{(i)} = -h^{(i)} \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 \quad (3-30)$$

para cada uno de los perturbadores $h^{(i)}$ definidos en (3-29).

3-3. El cálculo de propiedades de segundo orden

Como vimos anteriormente, las constantes de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear, son por definición propiedades de segundo orden

$$\Delta = \sum_{N > N'} h_{NN'} \bar{I}_N \cdot \bar{I}_{N'} \quad (3-31)$$

Los hamiltonianos de interés son

$$h_F = -\frac{16\pi}{3} \beta h \sum_N \gamma_N \bar{s} \cdot \bar{I}_N \delta(\bar{r} - \bar{R}_N) \quad (3-32)$$

$$h_{SO} = -2\beta h \sum_N \gamma_N \bar{I}_N \cdot \bar{L}_N |\bar{r} - \bar{R}_N|^{-3} \quad (3-33)$$

$$h_{SO} = -2\beta h \sum_N \gamma_N \left[3(\bar{s} \cdot \bar{r}_N)(\bar{I}_N \cdot \bar{r}_N) \bar{r}_N^{-5} - \bar{r}_N^{-3} (\bar{s} \cdot \bar{I}_N) \right]; \bar{r}_N \equiv \bar{r} - \bar{R}_N \quad (3-34)$$

Vamos a escribir para cada uno de ellos las ecuaciones CHF correspondientes a un estado singlete CS-AHF. Como ya vimos, este problema se separa en bloques que corresponden a 8 subproblemas, siendo tal vez innecesario resolverlos todos. Para ello vamos a estudiar la estructura de cada h en particular para ver que términos perturbadores aparecen.

3-3a. El hamiltoniano de contacto de Fermi

$$\begin{aligned} h_{ai} &= \int \mu_{i(1)}^* h_F(1) \mu_{a(1)} d^3r_1 \\ &= -\frac{16\pi}{3} \beta h \sum_N \gamma_N \int \varphi_a^*(1) \delta(\bar{r}_1 - \bar{R}_{1N}) \varphi_i(1) d^3r_1 \cdot \frac{1}{2} \sum_a (\sigma_x \bar{I}_{Nx} + \sigma_y \bar{I}_{Ny} + \sigma_z \bar{I}_{Nz}) \zeta_i \end{aligned} \quad (3-35)$$

donde $\mu(x) = \varphi(\bar{r}) \zeta(\bar{s})$, siendo ζ una función de spin $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ó $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$; $\bar{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ son las matrices de Pauli. Entonces,

$$h_{ai} = \sum_N b_{ai}^{(N)} \sum_a (\sigma_x \bar{I}_{Nx} + \sigma_y \bar{I}_{Ny} + \sigma_z \bar{I}_{Nz}) \zeta_i \quad (3-36)$$

donde $b_{ai}^{(N)}$ sólo depende de la parte espacial

Finalmente, obtenemos

$$\begin{aligned}
 h_{ax,ix} &= \sum_N b_{ai}^{(N)} I_{Nz} \\
 h_{ax,ip} &= \sum_N b_{ai}^{(N)} (I_{Nx} - iI_{Ny}) \\
 h_{ap,ix} &= \sum_N b_{ai}^{(N)} (I_{Nx} + iI_{Ny}) \\
 h_{ap,ip} &= - \sum_N b_{ai}^{(N)} I_{Nz}
 \end{aligned} \tag{3-38}$$

Así resulta que de los 8 hamiltonianos de perturbación solamente no son nulos

$$\begin{aligned}
 h_{ai}^{(2)} &= 2 \sum_N b_{ai}^{(N)} I_{Nz} \\
 h_{ai}^{(3)} &= 2 \sum_N b_{ai}^{(N)} I_{Nx} \\
 h_{ai}^{(8)} &= -2 \sum_N b_{ai}^{(N)} I_{Ny}
 \end{aligned} \tag{3-39}$$

que además aparecen vinculados para formar la energía de segundo orden con la misma matriz $\mathfrak{A} - \mathfrak{B}$. Entonces,

$$\Delta = -4 \cdot \frac{1}{2} \sum_{N, N'} \sum_{ai, bj} b_{ai}^{(N)} (\mathfrak{A} - \mathfrak{B})_{ai, bj}^{-1} b_{bj}^{(N')} (\bar{I} \cdot \bar{I}') \tag{3-40}$$

de donde obtenemos $(\frac{1}{2} \sum_{N, N'} \equiv \sum_{N > N'})$ si descartamos los términos con $N=N'$)

$$h_{NN'}^{(2)}(\text{FERMI}) = -4 \sum_{ai, bj} b_{ai}^{(N)} (\mathfrak{A} - \mathfrak{B})_{ai, bj}^{-1} b_{bj}^{(N')} \tag{3-41}$$

Una aproximación que suele utilizarse en el cálculo teórico de estas constantes es la llamada aproximación monocéntrica (136), que consiste en considerar que, si se usa una base de $\hat{A}C$

$$\varphi_j = \sum_{\mu} c_{\mu j} \phi_{\mu} \tag{3-42}$$

los términos que contribuyen a $b_{ai}^{(N)}$ sólo provienen de los orbitales S_N de valencia del átomo N. Es decir

$$b_{ai}^{(N)} = \alpha_N \sum_{\mu \nu} c_{\mu a}^* c_{\nu i} \phi_{\mu}^*(\vec{r}_N) \phi_{\nu}(\vec{r}_N)$$

$$= \begin{cases} \alpha_N c_{S_N, a}^* c_{S_N, i} S_N^2(0) & \text{si } \mu = \nu = S_N \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (3-43)$$

donde $S_N^2(0)$ son las densidades en el origen de los AO S de valencia y que suelen elegirse en forma semiempírica para ajustar por cuadrados mínimos los valores teóricos de estas constantes en un conjunto determinado de moléculas (23). Esta aproximación se utiliza con el método INDO pero no en cálculos ab-initio.

3-3b. El hamiltoniano spin-orbital

$$h_{ai} = -2\beta t \sum_N \gamma_N \int \mu_a^*(1) (\vec{L}_{1N} \cdot \vec{I}_N) r_{1N}^{-3} \mu_i(1) d^3r_1$$

$$= \sum_N h_{ai}^{(N)} = \vec{I}_N \cdot \vec{\zeta}_a \zeta_i \quad (3-44)$$

donde

$$h_{ai}^{(N)} = -2\beta t \gamma_N \int \mu_a(1) \frac{\vec{L}_{1N}}{r_{1N}^3} \mu_i(1) d^3r_1 \quad (3-45)$$

Entonces,

$$h_{a\alpha, i\alpha} = \sum_N h_{ai}^{(N)} \cdot \vec{I}_N$$

$$h_{a\alpha, i\beta} = 0$$

$$h_{a\beta, i\alpha} = 0$$

$$h_{a\beta, i\beta} = \sum_N h_{ai}^{(N)} \cdot \vec{I}_N \quad (3-46)$$

Notemos que $\bar{b} \sim \bar{L}_{1N} = \bar{r}_{1N} \times i \bar{\nabla}_{1N}$, es imaginario puro. De los ocho hamiltonianos de perturbación solamente no es nulo

$$h_{ai}^{(5)} = 2 \sum_N \bar{b}_{ai}^{(N)} - \bar{I}_N \quad (3-47)$$

En consecuencia,

$$\Delta = -4 \cdot \frac{1}{2} \sum_{N, N'} \sum_{ai, bj} (\bar{b}_{ai}^{(N)} \cdot \bar{I}_N) (1/A + 1/B)_{ai, bj} (\bar{b}_{bj}^{(N')} \cdot \bar{I}_{N'}) \quad (3-48)$$

De este hamiltoniano se define, entonces

$$h_{NN'}^{\alpha} = -4 \sum_{ai, bj} \bar{b}_{ai}^{N\alpha} (1/A + 1/B)_{ai, bj} \bar{b}_{bj}^{N'\alpha} ; \alpha = x, y, z \quad (3-49)$$

resulta

$$h_{NN'}^{(ORB)} = \frac{1}{3} (J_{NN'}^x + J_{NN'}^y + J_{NN'}^z) \quad (3-50)$$

Una vez hecha la aproximación LCAO de la base de valencia para los átomos de la primera y segunda fila de la tabla periódica,

$$\bar{b}_{ai}^{(N)} = -2\beta t \gamma_N \sum_{M'} c_{\mu a} c_{\nu i} \int \phi_{\mu}^{(1)} \frac{\bar{L}_{1N}}{r_{1N}^3} \phi_{\nu}^{(1)} d^3 r_1 \quad (3-51)$$

la aproximación monocéntrica consiste en considerar $\bar{b}_{ai}^{(N)} = 0$ si ϕ_{μ} y ϕ_{ν} no pertenecen al átomo N. Usando que $L_x |S\rangle = L_y |S\rangle = L_z |S\rangle = 0$, y que los únicos elementos de matriz de \bar{L} entre orbitales 2P centrados en el mismo núcleo son

$$\langle y | L_x | z \rangle = \langle z | L_y | x \rangle = \langle x | L_z | y \rangle = -i \quad (3-52)$$

y sus adjuntos. Definiendo además

$$\langle r_N^{-3} \rangle = \int \phi_{2p}^{*} (1) r_{1N}^{-3} \phi_{2p} (1) d^3 r_1 \quad (3-53)$$

resulta en esta aproximación

$$\begin{aligned}
 b_{ai}^{Nx} &= 2i\beta t \sum_N Y_N \langle r_N^{-3} \rangle [c_{YN,a} c_{ZN,i} - c_{ZN,a} c_{YN,i}] \\
 b_{ai}^{Ny} &= 2i\beta t \sum_N Y_N \langle r_N^{-3} \rangle [c_{ZN,a} c_{XN,i} - c_{XN,a} c_{ZN,i}] \\
 b_{ai}^{Nz} &= 2i\beta t \sum_N Y_N \langle r_N^{-3} \rangle [c_{XN,a} c_{YN,i} - c_{YN,a} c_{XN,i}]
 \end{aligned} \tag{3-54}$$

Al igual que para el término de contacto de Fermi, los $\langle r_N^{-3} \rangle$ se parametrizan semiempíricamente en el método INDO (29) en lugar de utilizar los valores teóricos de (3-53).

3-3c. El hamiltoniano spin-dipolar

$$h_{ai} = -2\beta t \sum_N Y_N \int d\alpha (\bar{r}_i) \left[\frac{3(\bar{s} \cdot \bar{r}_N)(\bar{I}_N \cdot \bar{r}_N)}{r_N^5} - \frac{(\bar{s} \cdot \bar{I}_N)}{r_N^3} \right] \mu_i(\bar{r}, \zeta) d^3r \tag{3-55}$$

Usando que

$$\frac{3(\bar{s} \cdot \bar{r}_N)(\bar{I}_N \cdot \bar{r}_N)}{r_N^5} - \frac{\bar{s} \cdot \bar{I}_N}{r_N^3} = \frac{1}{2r_N^5} \sum_{\alpha, \beta}^{x, y, z} (3\Gamma_\alpha \Gamma_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) I_\beta^N \sigma_\alpha \tag{3-56}$$

podemos definir

$$b_{ai}^{N\alpha\beta} = -\beta t \sum_N Y_N \int d\alpha (\bar{r}) [3\Gamma_\alpha \Gamma_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}] r^{-5} \varphi_i(\bar{r}) d^3r \tag{3-57}$$

tal que

$$h_{ai} = \sum_N \sum_{\alpha, \beta} b_{ai}^{N\alpha\beta} I_\beta^N \{ \sigma_\alpha \}_i \tag{3-58}$$

Entonces,

$$\begin{aligned}
 h_{a\alpha, i\alpha} &= \sum_N \sum_\beta b_{ai}^{N\beta\beta} I_\beta^N \\
 h_{a\alpha, i\beta} &= \sum_N \sum_\beta (b_{ai}^{N\alpha\beta} - i b_{ai}^{N\gamma\beta}) I_\beta^N
 \end{aligned} \tag{3-59}$$

$$h_{a\rho, i\alpha} = \sum_N \sum_{\rho} (b_{ai}^{Nx\rho} + i b_{ai}^{Ny\rho}) I_{\rho}^N \quad (3-59)$$

$$h_{a\rho, i\rho} = - \sum_N \sum_{\rho} b_{ai}^{Nz\rho} I_{\rho}^N$$

De los ocho hamiltonianos de perturbación solamente no resultan nulos

$$\begin{aligned} h_{ai}^{(2)} &= 2 \sum_N \sum_{\rho} b_{ai}^{Nz\rho} I_{\rho}^N \\ h_{ai}^{(3)} &= 2 \sum_N \sum_{\rho} b_{ai}^{Nx\rho} I_{\rho}^N \\ h_{ai}^{(8)} &= -2 \sum_N \sum_{\rho} b_{ai}^{Ny\rho} I_{\rho}^N \end{aligned} \quad (3-60)$$

y en consecuencia

$$\Delta = -4 \cdot \frac{1}{2} \sum_{N, N'} \sum_{\alpha, \rho, \gamma} b_{ai}^{Ny\alpha} I_{\alpha}^N (3/A - 3/B)_{ai, bj}^{-1} b_{bj}^{N'\gamma\rho} I_{\rho}^{N'} \quad (3-61)$$

Definiendo

$$h_{NN'}^{J\alpha\rho} = -4 \sum_{ai, bj} b_{ai}^{N\alpha} (3/A - 3/B)_{ai, bj}^{-1} b_{bj}^{N'\alpha\rho} \quad (3-62)$$

resulta

$$h_{NN'}^{J(DIP)} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha, \rho}^{x, y, z} h_{NN'}^{J\alpha\rho} \quad (3-63)$$

Una vez hecha la aproximación LCAO para una base de valencia, la aproximación monocéntrica consiste en considerar

$$b_{ai}^{N\alpha\rho} = \beta_{ai} Y_N \sum_{\mu, \nu} c_{\mu\alpha} c_{\nu i} \int d^3r \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{3r_{\alpha} r_{\rho} - r^2 \delta_{\alpha\rho}}{r^5}$$

igual a cero si ϕ_{μ} y ϕ_{ν} pertenecen a átomos diferentes. Para el caso de utilizar orbitales de Slater 1s para el hidrógeno y 2s, 2p para la segunda fila de la tabla, tenemos

que de todas las integrales que aparecen en (3-64) no son nulas solamente aquellas entre orbitales $2p$. Estas integrales pueden efectuarse desarrollando los distintos términos del hamiltoniano spin-dipolar que aparecen en (3-64) en términos de armónicos esféricos o bien utilizando el teorema de Wigner-Eckart. El resultado es

$$\begin{aligned}
 b_{ai}^{Nxx} &= \beta \hbar Y_N \langle r_N^{-3} \rangle \frac{1}{5} [4c_{xa} c_{xi} - 2c_{ya} c_{yi} - 2c_{za} c_{zi}] \\
 b_{ai}^{Nyy} &= \beta \hbar Y_N \langle r_N^{-3} \rangle \frac{1}{5} [-2c_{xa} c_{xi} + 4c_{ya} c_{yi} - 2c_{za} c_{zi}] \\
 b_{ai}^{Nzz} &= \beta \hbar Y_N \langle r_N^{-3} \rangle \frac{1}{5} [-2c_{xa} c_{xi} - 2c_{ya} c_{yi} + 4c_{za} c_{zi}] \\
 b_{ai}^{Nxy} &= b_{ai}^{Nyx} = \beta \hbar Y_N \langle r_N^{-3} \rangle \frac{1}{5} [3c_{xa} c_{yi} + 3c_{ya} c_{xi}] \\
 b_{ai}^{Nxz} &= b_{ai}^{Nzx} = \beta \hbar Y_N \langle r_N^{-3} \rangle \frac{1}{8} [3c_{xa} c_{zi} + 3c_{za} c_{xi}] \\
 b_{ai}^{Nyz} &= b_{ai}^{Nzy} = \beta \hbar Y_N \langle r_N^{-3} \rangle \frac{1}{5} [3c_{ya} c_{zi} + 3c_{za} c_{yi}]
 \end{aligned} \tag{3-65}$$

Es interesante notar que el término de Fermi y el término de interacción spin-dipolar pueden obtenerse del mismo cálculo CHF que involucra exclusivamente la inversión de la matriz ${}^3/A - {}^3/B$, para luego contraer la misma con distintos vectores $|b^N$ y $|b^{N'}$. En cambio, el término orbital se obtiene de otro problema distinto que corresponde a la inversión de ${}^1/A + {}^1/B$.

3-4. Las ecuaciones de CHF en la base atómica y las ecuaciones SCP

Como vimos en 3-2, el problema de CHF puede escribirse

$$P^{(n)} \alpha^{(n)} = -\hbar^{(n)} \tag{3-66}$$

$$E^{(2)} = \sum_{n=1}^8 \tilde{\hbar}^{(n)} \alpha^{(n)} \tag{3-67}$$

donde el índice n especifica uno de los ocho problemas en cuestión. Si consideramos

$$P^{(n)} = \epsilon - \Pi^{(n)} \quad (3-68)$$

donde ϵ es una matriz diagonal

$$\epsilon_{ai, bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} \quad (3-69)$$

y

$$\Pi_{ai, bj}^{(n)} = \begin{cases} (ab, ji) + (aj, bi) & n = 2, 3, 8 \\ (ab, ji) - (aj, bi) & n = 5 \end{cases} \quad (3-70)$$

ya que como vimos anteriormente $n = 2, 3, 5$ y 8 son los únicos problemas que aparecen en el cálculo de las constantes spin-spin. Utilizando estas expresiones las ecuaciones CHF pueden escribirse

$$\alpha^{(n)} = \epsilon^{-1} \Pi^{(n)} \alpha^{(n)} - h^{(n)} \quad (3-71)$$

o bien en componentes

$$\alpha_{ai}^{(n)} = \sum_{bj} \frac{(ab, ji) \pm (aj, bi)}{\epsilon_a - \epsilon_i} \alpha_{bj}^{(n)} - \frac{h_{ai}^{(n)}}{\epsilon_a - \epsilon_i} \quad (3-72)$$

donde el signo + corresponde al caso $n = 2$, es decir, para el término de contacto de Fermi y el spin dipolar; y el signo - al caso $n = 5$ y al término orbital. Analicemos, por ejemplo, el caso del término de contacto de Fermi, entre dos núcleos cualesquiera N y N' . Entonces, si perturbamos el núcleo N

$$h_{ai}^{(2)} = \alpha_N \varphi_a^*(\bar{R}_N) \varphi_i(\bar{R}_N) I_{Nz} \quad (3-73)$$

Si llamamos

$$U_{ai} = \text{Re} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha_{\alpha\alpha,ia} - \alpha_{\alpha\beta,ip}] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha^{(2)}]_{ai} \quad (3-74)$$

podemos escribir

$$U_{ai} = \sum_{bj} \frac{(a_b, j_i) + (a_j, b_i)}{\epsilon_a - \epsilon_i} U_{bj} = \frac{\alpha_N}{\sqrt{2}} \int_{Nz} \varphi_a(\bar{R}_N) \varphi_i(\bar{R}_N) \quad (3-75)$$

Los índices a, b, ... (i, j, ...) corresponden a orbitales moleculares vacantes (ocupados). Si definimos la fila de MO

$$\Phi = (\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_N) = |\Phi\rangle \quad (3-76)$$

y rotamos a la base atómica

$$|\Phi\rangle = \Phi \mathcal{C} \quad (3-77)$$

donde \mathcal{C} es una matriz real y Φ es la fila de AO reales. Entonces,

$$\tilde{\Phi} \Phi = \tilde{\mathcal{C}} \Phi \Phi \mathcal{C} \quad (3-78)$$

Utilizando la ortogonalidad de los Φ , obtenemos

$$\tilde{\mathcal{C}} \mathcal{C} = \mathbb{1} \quad (3-79)$$

donde $\mathcal{S} = \langle \Phi | \Phi \rangle$ es la llamada integral de "overlap" entre los AO. Los autovalores del operador de Fock en la base Φ , son ortogonales a través de \mathcal{S} . La transformación unitaria generada por e^{iU} ($U=U^\dagger$) conserva el carácter IPS del ensemble y la corrección de primer orden de los MO es, según (2-25)

$$\delta \Phi = \Phi U = \Phi \mathcal{C} U \quad (3-80)$$

Si utilizamos que $\delta\psi$ también se puede escribir en la base atómica con coeficientes

$$\delta\psi = \sum \psi^{(1)} \quad (3-81)$$

obtenemos, comparando las dos últimas

$$\psi^{(1)} = \psi \quad (3-82)$$

Si pasamos las integrales también a la base atómica

$$(ab, ji) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu a} c_{\nu b} c_{\lambda j} c_{\sigma i} (\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (3-83)$$

donde

$$(\mu\nu, \lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) r_{12}^{-1} \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (3-84)$$

y multiplicamos la (3-75) por $c_{\delta a}$ y sumamos sobre a obtenemos

$$c_{\delta i}^{(1)} = - \sum_{\mu\sigma} \sum_a^{vac} \frac{c_{\delta a} c_{\mu a}}{\epsilon_a - \epsilon_i} F_{\mu\sigma}^{(1)} c_{\sigma i} \quad (3-85)$$

donde ($I_{Nz} = 1$)

$$\begin{aligned} F_{\mu\sigma}^{(1)} &= - \sum_{\nu\lambda} \sum_{bj} [(\mu\nu, \lambda\sigma) + (\mu\lambda, \nu\sigma)] c_{\nu b} c_{\lambda j} U_{bj} - \frac{\alpha_N}{\sqrt{2}} \phi_{\mu}(\tilde{r}_N) \phi_{\sigma}(\tilde{r}_N) \\ &= - \sum_{\nu\lambda} (\mu\nu, \sigma\lambda) \sum_j^{oc} [c_{\nu j}^{(1)} c_{\lambda j} + c_{\nu j} c_{\lambda j}^{(1)}] - \frac{\alpha_N}{\sqrt{2}} \phi_{\mu}(\tilde{r}_N) \phi_{\sigma}(\tilde{r}_N) \quad (3-86) \end{aligned}$$

y si definimos

$$P_{\nu\lambda}^{(1)} = \sum_j^{oc} [c_{\nu j}^{(1)} c_{\lambda j} + c_{\nu j} c_{\lambda j}^{(1)}] \quad (3-87)$$

$$G_{\mu\sigma}^{(1)} = - \sum_{\nu\lambda} (\mu\nu, \sigma\lambda) P_{\nu\lambda}^{(1)} \quad (3-88)$$

$$H_{\mu\sigma}^{(1)} = -\frac{\alpha_N}{\sqrt{2}} \phi_{\mu}(\bar{r}_N) \phi_{\sigma}(\bar{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{16\pi}{3} \beta \hbar^3 V_N \phi_{\mu}(\bar{r}_N) \phi_{\sigma}(\bar{r}_N) \quad (3-89)$$

resulta

$$F_{\mu\sigma}^{(1)} = H_{\mu\sigma}^{(1)} + G_{\mu\sigma}^{(1)} \quad (3-90)$$

Las ecuaciones (3-85) se conocen con el nombre de ecuaciones de perturbación autoconsistente (SCP) y son las que tradicionalmente se utilizan en la bibliografía (29) para el cálculo de los acoplamientos de spin-spin. El término autoconsistente deriva del hecho curioso de que a pesar de ser un sistema lineal se lo resuelve en forma iterativa según (3-85), donde como ya vimos $F^{(1)} = F^{(1)}(C^{(1)})$. El término $G_{\mu\sigma}^{(1)}$ debe adaptarse al método particular que se está utilizando para calcular la función de onda, ya sea INDO, INDO/S, MNDO ó ab-initio. La corrección de segundo orden para la energía resulta ser

$$\begin{aligned} E_{NN'}^{(2)} &= \tilde{h}^{(2)}(N') \alpha^{(2)}(N) \\ &= \sqrt{2} \frac{\alpha_{N'}}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{(1)} \phi_{\mu}(\bar{r}_{N'}) \phi_{\nu}(\bar{r}_{N'}) \end{aligned} \quad (3-91)$$

Es usual, en aplicaciones computacionales del método SCP utilizando la aproximación monocéntrica, renormalizar la perturbación asignándole el valor numérico uno. Las matrices $C^{(1)}$ y $P^{(1)}$ así calculadas deben multiplicarse, entonces, por $\sqrt{2} \alpha_N / 2 S_N^2(0)$. En ese caso

$$E_{NN'}^{(2)} = 2 \frac{\alpha_N}{2} \frac{\alpha_{N'}}{2} P_{S_N, S_N}^{(1)} S_N^2(0) S_{N'}^2(0) \quad (3-92)$$

de donde obtenemos

$$h J_{NN'}(\text{FERMI}) = 2 \left(\frac{8\pi}{3} \beta \hbar^3 \right)^2 V_N V_{N'} P_{S_N, S_N}^{(1)} S_N^2(0) S_{N'}^2(0) \quad (3-93)$$

Puede hacerse un análisis similar al efectuado para el término de Fermi, para los térmi-

nos orbital y dipolar, obteniéndose expresiones que dependen de $\mathbb{C}^{(1)}$, que siempre se calcula utilizando las ecuaciones SCP con el $\mathbb{F}^{(1)}$ adecuado (29). Sin embargo, debemos recalcar aquí la ventaja de utilizar el formalismo presentado en la sección anterior que nos permite resolver en forma simultánea el cálculo del término de Fermi y el término dipolar. Las ecuaciones SCP se presentan aquí para discutir el resultado que obtendremos en la siguiente sección.

3-5. La convergencia de las ecuaciones SCP y las inestabilidades de HF

Las ecuaciones SCP en la base molecular $\mu_i(x)$, se escriben como

$$U_{ai}^{\pm} = \sum_{bj} \frac{(ab, ji) \pm (aj, bi)}{\epsilon_a - \epsilon_i} U_{bj}^{\pm} + \frac{h_{ai}^{\pm}}{\epsilon_a - \epsilon_i} \quad (3-94)$$

donde

$$U_{ai}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\text{Re}}{\text{Im}} [\alpha_{\alpha\alpha, i\alpha} \mp \alpha_{\alpha\beta, i\beta}] \quad (3-95)$$

$$h_{ai}^{\pm} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\text{Re}}{\text{Im}} [h_{\alpha\alpha, i\alpha} \mp h_{\alpha\beta, i\beta}] \quad (3-96)$$

h es el hamiltoniano de perturbación monoeléctronica y α es la matriz de la corrección de primer orden generada por una transformación unitaria sobre el estado $|HF\rangle$, que conserva el carácter de partículas independientes. En forma matricial podemos escribir,

$$\mathbb{W}^{\pm} = \mathbb{D} \mathbb{S}^{\pm} \mathbb{W}^{\pm} + \mathbb{D} \mathbb{H}^{\pm} \quad (3-97)$$

donde

$$(\mathbb{D})_{ai, bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1} \delta_{ab} \delta_{ij} \quad (3-98)$$

$$(\mathbb{S}^{\pm})_{ai, bj} = (ab, ji) \pm (aj, bi) \quad (3-99)$$

$$(\mathcal{U}^\pm)_{a_i, b_j} = \mathcal{U}_{a_i, b_j}^\pm \quad (3-100)$$

La matriz \mathcal{S}^\pm es simétrica frente al cambio de índices de transición $a_i \leftrightarrow b_j$, pero $\mathcal{D}\mathcal{S}^\pm$ no es simétrica. Como \mathcal{D} es definida positiva (suponemos que se cumple el principio aufbau, es decir todos los MO vacantes tienen mayor energía que los ocupados, o bien el determinante de menor energía es el que se forma con los N orbitales de energía más baja), existe $\mathcal{D}^{-1/2}$ y luego podemos escribir

$$\mathcal{D}^{-1/2} \mathcal{U}^\pm = (\mathcal{D}^{1/2} \mathcal{S}^\pm \mathcal{D}^{1/2}) \mathcal{D}^{-1/2} \mathcal{U}^\pm + \mathcal{D}^{1/2} \mathcal{H}^\pm \quad (3-101)$$

El proceso iterativo involucrado en esta ecuación es similar al de (3-97) ya que la aplicación sucesiva de las dos matrices de iteración

$$(\mathcal{D}^{1/2} \mathcal{S}^\pm \mathcal{D}^{1/2}) (\mathcal{D}^{1/2} \mathcal{S}^\pm \mathcal{D}^{1/2}) \dots (\mathcal{D}^{1/2} \mathcal{S}^\pm \mathcal{D}^{1/2}) \quad (3-102)$$

y

$$(\mathcal{D}\mathcal{S}^\pm) (\mathcal{D}\mathcal{S}^\pm) (\mathcal{D}\mathcal{S}^\pm) \dots (\mathcal{D}\mathcal{S}^\pm) \quad (3-103)$$

conduce a los mismos resultados. Sin embargo, la primera tiene autovalores reales por ser real y simétrica y, en cambio, la segunda claramente no es simétrica. Si multiplicamos nuevamente (3-101) a la izquierda por $\mathcal{D}^{-1/2}$ obtenemos

$$\mathcal{D}^{-1} \mathcal{U}^\pm = \mathcal{D}^{-1/2} (\mathcal{D}^{1/2} \mathcal{S}^\pm \mathcal{D}^{1/2}) \mathcal{D}^{-1/2} \mathcal{U}^\pm + \mathcal{H}^\pm \quad (3-104)$$

que puede escribirse

$$\mathcal{D}^{-1/2} (\mathbb{1} - \mathcal{D}^{1/2} \mathcal{S}^\pm \mathcal{D}^{1/2}) \mathcal{D}^{-1/2} \mathcal{U}^\pm = \mathcal{H}^\pm \quad (3-105)$$

Hacemos ahora uso del siguiente teorema (137): Para que un proceso iterativo lineal

$$X^{(i)} = Q X^{(i-1)} + R \quad (3-106)$$

sea convergente, es condición necesaria y suficiente que el módulo de todos los autovalores de la matriz de iteración Q sean menores que uno, cualquiera sea el valor de la iteración inicial R . En nuestro problema esto significa que cualquiera sea la perturbación $D^{1/2} H^{\dagger}$ el sistema (3-101) va a converger si y sólo si todos los autovalores (reales) de $D^{1/2} S^{\dagger} D^{1/2}$ son menores que uno. Esto implica que para que el sistema converja la matriz $(1 - D^{1/2} S^{\dagger} D^{1/2})$ debe ser definida positiva y la matriz C^{\dagger} de la (3-105)

$$C^{\dagger} = D^{-1/2} (1 - D^{1/2} S^{\dagger} D^{1/2}) D^{-1/2}$$

$$D^{-1} - S^{\dagger} \quad (3-107)$$

sea también definida positiva, ya que la pre y post multiplicación por $D^{1/2}$ no cambia el signo de los autovalores. Los elementos de la matriz C^{\dagger} son

$$(C^{\dagger})_{ai,bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} - (ab, ji) - (aj, bi)$$

$$= ({}^3/A - {}^3/B) a_i, b_j \quad (3-108)$$

y los de C^{-}

$$(C^{-})_{ai,bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} - (ab, ji) + (aj, bi)$$

$$= ({}^1/A + {}^1/B) a_i, b_j \quad (3-109)$$

Entonces, para el término de contacto de Fermi y para el spin-dipolar, pedir que C^{\dagger} sea definida positiva significa que el estado de HF en consideración es estable no-singlete (${}^3/A - {}^3/B > 0$) y para el término orbital implica que es estable no-real (${}^1/A + {}^1/B > 0$). En conclusión, hemos demostrado que la convergencia del cálculo SCP de propiedades de segundo orden depende estrictamente de la estabilidad del estado de HF considerado.

En cambio, la no convergencia no implica necesariamente la inestabilidad ya que $D^{(1)2} \leq D^{(1)2}$ podría tener autovalores menores que uno (mayores que uno en módulo) y C^{\pm} seguiría siendo definida positiva; en este caso sería $D^{-1} + B^{\pm} \neq 0$. Si algún hamiltoniano de perturbación fuese del tipo $h^{(1)}$, obtenemos una conclusión similar para la estabilidad singlete del estado de $|HF\rangle$. Este resultado ha sido recientemente hallado para el proceso SCF de CS-RHF linealizado, es decir, cerca de la convergencia (133). Como la linearización del proceso es necesaria para que el perturbador sea de tipo $h^{(1)}$, sólo podemos extraer la conclusión de que el estado CS-RHF es estable singlete si el proceso SCF "puro" converge linealmente, pero no la recíproca.

3-6. Estudio de las inestabilidades no-singlete en hidrocarburos planos no saturados

Para estudiar las condiciones de estabilidad no-singlete de hidrocarburos planos no saturados, con una función de onda calculada en las aproximaciones CNDO/S e INDO/S, es conveniente dividir a la matriz C^{\pm} en 16 bloques. Cada bloque se identifica por dos de los cuatro índices posibles formados por un orbital vacante con simetría π ó σ y un orbital ocupado con simetría π ó σ . Los 4 índices son $\pi^* \pi$, $\sigma^* \sigma$, $\sigma^* \pi$ y $\pi^* \sigma$; donde el asterisco denota que el orbital correspondiente es vacante. Vamos a expresar las integrales en la base molecular en función de las atómicas, teniendo en cuenta las aproximaciones de los métodos CNDO/S e INDO/S

$$(ij, \ell m) = \sum_{A, B} \sum_{\mu} \sum_{\lambda} c_{\mu i} c_{\mu j} c_{\lambda \ell} c_{\lambda m} (c_{\mu \mu} c_{\lambda \lambda}) + \sum_A \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} c_{\mu i} c_{\nu j} [c_{\mu \ell} c_{\nu m} + c_{\nu \ell} c_{\mu m}] (c_{\mu \nu} c_{\nu \mu}) \quad (3-110)$$

donde A y B son centros atómicos. Si se utiliza la aproximación CNDO, el segundo término de la ecuación anterior es cero. Es fácil verificar que en el caso de moléculas como hidrocarburos planos, todas las integrales conteniendo ij ó ℓm igual a un par de $\pi\sigma$, $\pi^* \sigma$, $\pi^* \sigma^*$ ó $\pi \sigma^*$ es cero debido a la simetría de estos orbitales. En consecuencia, en la aproximación CNDO, la matriz C^{\pm} se separa en bloques de la siguiente manera:

$$C^{\pm} = \begin{bmatrix} \text{diagonal} & & & \\ & \text{diagonal} & & \\ & & \text{diagonal} & \\ & & & \text{diagonal} \end{bmatrix} \quad (3-111)$$

es decir, se divide en tres bloques: uno que sólo involucra al sistema π , otro sólo al sistema σ y otro que mezcla los grupos $\pi^*\sigma$ con $\pi\sigma^*$. En el nivel de aproximación INDO, las integrales de un centro correspondientes al segundo término de (3-110) producen la aparición de términos extradiagonales que acoplan los sistemas π y σ . Examinaremos en detalle dos casos: el etileno y el benceno.

3-6a. Etileno

En esta molécula la dimensión del bloque $\pi^*\pi \times \pi^*\pi$ es de 1×1 y su autovalor resulta ser

$$\lambda_{\pi} = \epsilon(\pi^*) - \epsilon(\pi) - (\pi\pi, \pi^*\pi^*) - (\pi\pi^*, \pi\pi^*) \quad (3-112)$$

Estas integrales moleculares pueden expresarse en función de integrales atómicas (54)

$$(\pi\pi, \pi^*\pi^*) = 1/2 (Y + Y') \quad (3-113)$$

$$(\pi\pi^*, \pi\pi^*) = 1/2 (Y - Y') \quad (3-114)$$

Por otro lado, la diferencia entre las energías orbitales resulta ser

$$\epsilon(\pi^*) - \epsilon(\pi) = 2K\beta S + Y' \quad (3-115)$$

donde β es el valor absoluto del parámetro de ligadura del carbono; S, Y y Y' son, respectivamente, las integrales de "overlap", de Coulomb de un centro y de Coulomb de dos centros entre los dos AO p_{π} ; K es la constante de apantallamiento característica de los métodos "S" ("screened"). En este caso, la condición $\lambda_{\pi} > 0$ resulta ser

$$K > (2\beta S)^{-1} (Y - Y') = 0.584 \quad (3-116)$$

cuando se utiliza el modelo geométrico standard (139) para determinar las distancias interatómicas. Este valor crítico es muy cercano al de 0.585 utilizado para K en el método CNDO/S (40).

3-6b. Benceno

El benceno es algo más complicado. Sin embargo, gracias a las propiedades del grupo puntual de simetría D_{6h} , la matriz de Fock del sistema π puede tratarse en forma independiente. Esto conduce a

$$\Delta E = 2K\beta (S_1 - S_3) + 1/3 (2Y_1 + Y_3) \quad (3-117)$$

$$\Delta E' = 2K\beta (2S_1 + S_3) + 1/3 (4Y_1 + Y_3) \quad (3-118)$$

donde los subíndices 1, 2 y 3 se refieren al número de ligaduras que separan a los AO p_{π} que se consideran en la respectiva integral. El bloque $\pi^* \pi - \pi^* \pi$ de la matriz C^+ es de la forma

$$C_{\pi}^+ = \begin{bmatrix} a & b & 2b \\ b & a & -2b \\ 2b & -2b & c \end{bmatrix} \quad (3-119)$$

donde

$$a = \Delta E - 1/2 (Y + Y_2) \quad (3-120)$$

$$b = 1/6 (Y - Y_2) \quad (3-121)$$

$$c = \Delta E' - 1/3 (Y + 2Y_2) \quad (3-122)$$

Una condición necesaria para que todos los autovalores de C^+ sean positivos es que

$$\det C_{\pi}^+ = -8b^2(a+b) + c(a^2 - b^2) > 0 \quad (3-123)$$

Esta condición conduce a una desigualdad cuadrática en K

$$a_1 k^2 + a_2 k + a_3 > 0 \quad (3-124)$$

donde

$$a_1 = 4\beta^2 (2S_1 + S_3) (S_1 - S_3) \quad (3-125)$$

$$a_2 = -\frac{2\beta}{3} [S_1 (5Y - 8Y_1 + 4Y_2 - Y_3) + S_3 (Y + 2Y_1 - Y_2 - 2Y_3)] \quad (3-126)$$

$$a_3 = \frac{1}{9} [(Y - 4Y_1 + 2Y_2 + Y_3)(2Y - 2Y_1 + Y_2 - Y_3) - 2(Y - Y_2)^2] \quad (3-127)$$

Cuando se evalúan todas las cantidades que aquí aparecen usando las distancias interatómicas correspondientes al modelo geométrico standard, la condición (3-124) resulta ser

$$k > 0.652 \quad (3-128)$$

Esta condición no se satisface con el método CNDO/S ya que allí $k = 0.585$. Luego, la función CNDO/S del benceno es inestable no-singlete.

Este análisis debe modificarse para que sea válido al nivel INDO/S, ya que allí aparecen pequeños términos extradiagonales que acoplan los diferentes bloques de la matriz \mathcal{C}^+ . Debido a estos términos no se pueden hallar expresiones analíticas para los autovalores. En este caso se efectuó un análisis numérico. En la Tabla 3-1 se muestran los valores obtenidos para el autovalor más grande de la matriz de iteración (3-102) en función de la constante de apantallamiento K , para valores entre 0.57 y 1.00. Es interesante notar que la constante K de los métodos "S" tiende a aumentar la energía molecular de los orbitales π ocupados, reproduciendo de esa manera el ordenamiento experimental, que no se obtiene con otros métodos como el CNDO/2 ó el INDO. En la Tabla 3-1 se observa que para $K = 0.57$ el ordenamiento de los MO es el correcto. Sin embargo, el hecho de que el autovalor más grande de la matriz de iteración sea 1.086 indica la posible presencia de una inestabilidad no-singlete. En este caso el cálculo SCP del término de Fermi

Tabla 3-1: Influencia de la constante de apantallamiento K sobre la estabilidad, energías y ordenamiento de los orbitales moleculares de la molécula de benceno; calculada con el método INDO/S (C-C = 1.40 Å°, C-H = 1.08 Å°)

Exp. ^a	K	Energías Orbitales Calculadas (eV)					
		0.57	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
e _{2u} (π*) ...		+0.04	+0.09	+0.53	+0.97	+1.42	+1.86
e _{1g} (π) 9.24		-9.19	-9.30	-9.66	-10.02	-10.38	-10.74
e _{2g} 11.49		-11.98	-11.91	-11.67	-11.43	-11.21	-10.99
a _{2u} (π) 12.3		-13.52	-13.83	-14.85	-15.87	-16.88	-17.90
e _{1u} 13.8		-15.31	-15.32	-15.35	-15.39	-15.43	-15.47
b _{2u} 14.7		-15.78	-15.84	-16.02	-16.19	-16.36	-16.54
b _{1u} 15.4		-17.87	-17.82	-17.65	-17.49	-17.34	-17.19
a _{1g} 16.85		-22.70	-22.83	-23.26	-23.68	-24.11	-24.54
e _{2g} 19.2		-25.53	-25.56	-25.68	-25.80	-25.93	-26.05
λ ^b		1.086	1.058	0.974	0.904	0.845	0.793

^aEnergías Orbitales experimentales, Ref. (43)

^bAutovalor mayor de la matriz de iteración $D^{1/2} \& D^{1/2}$

resultó no convergente. Al aumentar el factor de apantallamiento este autovalor decrece resultando para $K = 0.70$ una función RHF estable no singlete. Lamentablemente, el ordenamiento experimental de los MO desaparece. Al igual que en el caso CNDO/S el valor crítico de K está comprendido entre 0.60 y 0.70 .

3-7. El cálculo de las componentes π y σ de los acoplamientos

Los resultados discutidos en la sección anterior permiten extraer una conclusión interesante; al menos en las moléculas allí estudiadas las inestabilidades no-singlete provienen exclusivamente del sistema π de electrones. Cálculos efectuados recientemente con métodos ab-initio en nuestro grupo de investigación, muestran que en general las moléculas con sistemas π bien definidos (etileno, acetileno, benceno, etc.) son inestables no-singlete o por lo menos quasi inestables (59). Por lo tanto resulta de suma importancia poder estudiar en forma separada las distintas componentes de la constante de acoplamiento que corresponden a la transmisión por los sistemas σ y π . Una aproximación elemental a este problema consiste en separar a los MO de un determinado conjunto (en nuestro caso el sistema π) y no considerar sus contribuciones a la energía de segundo orden. Esto puede lograrse eliminando las contribuciones de los orbitales π vacantes al construir el propagador reducido de la (3-85)

$$Q_{\delta\mu,i} = - \sum_a^{vac} c_{\delta a} c_{\mu a} (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1} \quad (3-129)$$

De esta manera la función de onda del estado fundamental no se altera (depende exclusivamente del subespacio ocupado), y los canales π de transmisión se eliminan. Este cálculo arroja un resultado que denominamos J_{σ} . A partir de ésta, definimos

$$J_{\pi} = J_T - J_{\sigma} \quad (3-130)$$

La J_T debe calcularse ya sea por extrapolación o bien invirtiendo la matriz ${}^3A - {}^3B$, debido a que el cálculo SCP no es convergente. En la Tabla 3-2 se muestran los valores obtenidos, con el método INDO/S en el etileno, para las componentes σ y π de los acoplamientos, para valores de la constante de apantallamiento que van desde 0.57 hasta 1.00. Merecen ser comentados algunos resultados interesantes. Por ejemplo, para cualquier valor de K , la componente π satisface tendencias conocidas a pesar de que en algunos casos

Tabla 3-2: Componentes de transmisión^a σ y π de las constantes de acoplamiento en la molécula de etileno, calculadas por el método INDO/S. (C-C = 1.34 Å°, C-H = 1.08 Å°, HCH = 120°)

Constante κ		0.57	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
Total	Exptl ^b						
$^2J_{HH}^{gem}$	2.3	12.71	18.61	-0.89	4.26	5.92	6.93
$^3J_{HH}^{cis}$	11.5	-7.77	-13.29	7.59	4.03	4.14	5.07
$^3J_{HH}^{trans}$	19.1	0.87	-4.18	18.26	16.26	17.95	20.47
$^1J_{CH}$	156.2	113.08	89.51	172.86	154.14	149.72	147.80
$^2J_{CH}$	-2.4	29.81	53.26	-30.55	-12.37	-8.55	-7.28
Sigma							
$^2J_{HH}^{gem}$		5.75	5.94	6.56	7.17	7.74	8.27
$^3J_{HH}^{cis}$		-0.80	-0.62	0.14	1.12	2.32	3.74
$^3J_{HH}^{trans}$		7.84	8.49	10.80	13.35	16.13	19.14
$^1J_{CH}$		141.99	142.01	142.09	142.18	142.27	142.37
$^2J_{CH}$		0.90	0.75	0.21	-0.41	-1.09	-1.85
Pi							
$^2J_{HH}^{gem}$		6.97	12.67	-7.45	-2.91	-1.82	-1.33
$^3J_{HH}^{cis}$		-6.97	-12.67	7.45	2.91	1.82	1.33
$^3J_{HH}^{trans}$		-6.97	-12.67	7.45	2.91	1.82	1.33
$^1J_{CH}$		-28.91	-52.51	30.76	11.96	7.45	5.43
$^2J_{CH}$		28.91	52.51	-30.76	-11.96	-7.45	-5.43
λ^c		-0.023	-0.012	0.021	0.055	0.088	0.121

^a Todos los valores están en Hz.

^b Valores experimentales tomados de Ref. (23)

^c Autovalor mínimo de la matriz de inestabilidad $^3/A - ^3/B$.

su valor carece de significado físico. Estas características son que la J_{π} no depende del camino zig-zag ni (en módulo) del número de ligaduras que separan los núcleos interactuantes. La regla de alternancia de signos (140) se satisface plenamente, a pesar de que hay una inversión de signo después que K toma el valor crítico que conduce a una inestabilidad no-singlete. Esta inversión de signo puede entenderse de la siguiente manera: cuando la constante de apantallamiento K posee valores que hacen que la función de onda sea estable, la superficie de energía correspondientes a los sistemas σ y π de electrones están ambas en un mínimo local; cuando K toma el valor crítico la parte π deja de estar en ese mínimo y por lo tanto toda la superficie adquiere una estructura de punto de ensilladura. Esta descripción es consistente con los resultados numéricos hallados y con el hecho de que las J_{σ} posean valores razonables a pesar de la presencia de la inestabilidad no-singlete. En este sentido, un cálculo SCF de una función inestable resulta no convergente ya que equivale a aplicar teoría de perturbaciones de segundo orden sobre un punto que es un mínimo del sistema σ pero un máximo para el sistema π .

Otros cálculos efectuados en moléculas como benceno, acetileno, fluoruro de vinilo, acrilonitrilo, propeno, aleno, keteno y butadieno permiten extraer conclusiones semejantes ya que en todos los casos se detectó la presencia de inestabilidades no-singlete asociadas al sistema π . Para estas moléculas, las componentes J_{π} de los acoplamientos tienen las mismas características que las descritas arriba para el etileno. Haciendo la constante de apantallamiento $K = 1$ (es decir, sin apantallamiento efectivo), se logró la convergencia de los cálculos SCF para todos los casos estudiados. Esto demuestra claramente que la responsabilidad de las inestabilidades no-singlete recae en la constante K y no en los valores particulares de los parámetros semiempíricos que poseen los métodos "S". La influencia de los valores numéricos de los parámetros semiempíricos en el cálculo de las constantes spin-spin con los métodos CNDO/S e INDO/S es similar a la observada previamente con las versiones standard CNDO e INDO (37,38). Finalmente, es importante recalcar que la constante de apantallamiento es responsable también del ordenamiento correcto de los orbitales con simetría σ y con simetría π . En este sentido, pareciera existir una disyuntiva a elegir entre estabilidad y ordenamiento incorrecto o inestabilidad y ordenamiento correcto, que también se verifica en funciones de onda ab-initio.

Las inestabilidades no-singlete aquí halladas tienen un significado físico bien preciso, ya que corresponden a la existencia de funciones de onda con energía más baja

pero que no son un singlete de spin. En estas condiciones es evidente que los valores obtenidos para las J_T carecen de significado físico y debido a la no convergencia de los métodos usuales de cálculo SCP las mismas deben obtenerse por otro medio (55). Recientemente (141), apareció un trabajo con un cálculo ab-initio convergente del acoplamiento C-C en etileno y acetileno. En base a nuestros resultados podemos asegurar que esta no convergencia del cálculo se debe probablemente a la presencia de inestabilidades de la función de onda RHF.

3-8. Cálculos efectuados con el método MNDO

Otro método semiempírico utilizado para el estudio de la relación entre el cálculo de las constantes de spin-spin nuclear y las inestabilidades de la función de onda RHF, fue el método conocido con las siglas MNDO (46,47). Este método es ampliamente conocido por las bondades de sus predicciones en diversas propiedades moleculares como ser: calores de formación, momentos dipolares, estructuras geométricas de equilibrio, potenciales de ionización, afinidades electrónicas, etc. Un dato interesante es que el MNDO reproduce correctamente los ordenamientos experimentales de los MO. Por este motivo, dados los antecedentes de los resultados obtenidos con los métodos CNDO/S e INDO/S se lo eligió para el estudio citado. Además, el método MNDO, al igual que el CNDO/S e INDO/S, nunca había sido utilizado para el cálculo de los acoplamientos de spin-spin. Ya que de los tres términos de interacción, el de Fermi es generalmente el más importante entre protones, solamente nos referiremos a él en nuestros cálculos. El programa MNDO (53) fue modificado para incluir una subrutina que calculara el término de contacto de Fermi dentro de la idea SCP. Los valores apropiados para la matriz $G_{\mu\nu}^{(1)}$ de (3-88) resultan ser

$$G_{\mu\mu}^{\alpha(1)} = -g_{\mu\mu} P_{\mu\mu}^{\alpha(1)} - \sum_{\nu \neq \mu}^A h_{\mu\nu} P_{\nu\nu}^{\alpha(1)} \quad (3-131)$$

$$G_{\mu\nu}^{\alpha(1)} = -(g_{\mu\nu} + h_{\mu\nu}) P_{\mu\nu}^{\alpha(1)} \quad (3-132)$$

$$G_{\mu\lambda}^{\alpha(1)} = - \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B (\mu\nu, \lambda\sigma) P_{\nu\sigma}^{\alpha(1)} \quad (3-133)$$

donde μ y ν indican AO del átomo A; λ y σ son AO del átomo B; $g_{\mu\nu}$ y $h_{\mu\nu}$ son las inte-

grales de un centro de Coulomb y de intercambio de la parametrización MNDO; y (μ, λ, σ) son las integrales bicéntricas del mismo. Expresiones análogas, corresponde para los SO con spin β .

Se encontraron en una gran cantidad de moléculas dificultades de convergencia, indicando la presencia de inestabilidades no-singlete. Especialmente sucede en aquellas que contienen un sistema de electrones π bien definido (55). En la Tabla 3-3 podemos ver los resultados obtenidos. A diferencia de los métodos "S" algunas moléculas como la del etileno resultan ser estables, pero extremadamente cercanas a una inestabilidad, es decir, "quasi" inestables. Este hecho puede corroborarse observando el valor del autovalor más grande de la matriz de iteración (3-102) en la misma Tabla 3-3, o bien calculando los autovalores de la matriz ${}^3/A - {}^3/B$. Esta denominación de quasi inestabilidad se justifica si observamos en la Tabla 3-4 los valores obtenidos para el término de Fermi en el etileno. A pesar que la función de onda de dicha molécula es estable en la aproximación MNDO, los valores calculados de los acoplamientos distan mucho de los experimentales ó de los obtenidos con otros métodos semiempíricos como el INDO. El signo de la J_π es el correcto, lo cual corrobora que la curvatura de la superficie de energía del sistema π es también correcta, pero el hecho de ser tan grande el módulo implica necesariamente que esta superficie está "abierta" en exceso.

Otras moléculas calculadas (55) tanto estables, inestables ó quasi inestables, verifican las mismas tendencias aquí expresadas. En ningún caso se observó dependencia de la inestabilidad con pequeñas variaciones de la estructura geométrica molecular. Las inestabilidades presentes en las moléculas están relacionadas nuevamente con las características particulares del sistema π de electrones. En el caso de los métodos CNDO/S e INDO/S habíamos visto que era importante el papel jugado por la constante de apantallamiento K entre los orbitales p_π . Aquí, existe un rol similar pero que corresponde a la diferencia de valores numéricos entre los parámetros de ligadura S y P del carbono. En efecto, en el MNDO $\beta_s^o(C) = -18.98$ eV y $\beta_p^o(C) = -7.93$ eV. Como este parámetro entra en el hamiltoniano efectivo de Fock de la misma manera que la constante K (54,55), el resultado es similar al estudiado anteriormente; los MO se reordenan correctamente a costa de la inestabilidad no-singlete. Esta suposición se confirmó efectuando cálculos variando el valor de $\beta_p^o(C)$ con los que se obtuvieron funciones de onda estables.

Tabla 3-3: Características de convergencia de cálculos MNDO SCP en algunas moléculas seleccionadas.

Molecule	Geometry λ_1^b		Error RMS ^a		
			k=5	k=10	k=20
Cyclopropane	DFP	0.749	$5.09 \cdot 10^{-3}$	$2.57 \cdot 10^{-4}$	$1.40 \cdot 10^{-6}$
Formaldehyde	DFP	0.836	$9.80 \cdot 10^{-3}$	$1.47 \cdot 10^{-3}$	$4.95 \cdot 10^{-5}$
Methylimine	PG	0.953	$1.91 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-2}$	$5.26 \cdot 10^{-3}$
Ethylene	DFP	0.985	$2.56 \cdot 10^{-2}$	$2.24 \cdot 10^{-2}$	$1.72 \cdot 10^{-2}$
Allene	DFP	0.997	$3.04 \cdot 10^{-2}$	$2.96 \cdot 10^{-2}$	$2.78 \cdot 10^{-2}$
Ketene	DFP	0.998	$2.13 \cdot 10^{-2}$	$2.06 \cdot 10^{-2}$	$1.99 \cdot 10^{-2}$
Vinyl Fluoride	DFP	1.012	$2.55 \cdot 10^{-2}$	$2.84 \cdot 10^{-2}$	$3.48 \cdot 10^{-2}$
Trans Butadiene	PG	1.036	$2.05 \cdot 10^{-2}$	$2.52 \cdot 10^{-2}$	$4.50 \cdot 10^{-2}$
Benzene	DFP	1.049	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$1.98 \cdot 10^{-2}$	$4.47 \cdot 10^{-2}$

^a Error cuadrático medio de la matriz densidad perturbada en la iteración k.

^b Autovalor mayor de la matriz de iteración

^c DFP es la geometría optimizada en la aproximación MNDO (46) y PG la del modelo standard(23)

Tabla 3-4: Componentes de transmisión σ y π (en Hz.) del término de contacto de Fermi en la molécula de etileno, calculadas con el método CHF MNDO.

coupling	MNDO (DFP)			INDO (PG)	INDO/S (PG)
	J_T	J_σ	J_π	J_π	J_π
gem	-61.81	-7.53	-53.28	-1.27	4.20
cis	58.67	4.39	54.28	1.27	-4.20
trans	70.33	16.05	54.28	1.27	-4.20
¹ C-H	325.67	169.74	155.94	4.36	-17.41
² C-H	-158.24	-2.30	-155.94	-4.36	17.41

3-9. Estudio de inestabilidades no-reales

Como ya vimos anteriormente, la hermiticidad del hamiltoniano implica que se puede elegir real la función de onda. Normalmente se supone real la función de onda de HF, lo que como ya vimos permite elegir SO reales. Esta simetría puede no estar presente en la función de HF y entonces suponer los MO reales implica una restricción. Si se ha hecho esta restricción (RHF) y se la levanta puede encontrarse otra solución de energía más baja. Si ese es el caso se dice que el sistema es inestable no-real. Las inestabilidades no-reales están vinculadas, según demostramos anteriormente, con la convergencia de un cálculo SCP del término spin-orbital de los acoplamientos de spin-spin. Sin embargo, las inestabilidades no-reales no son tan frecuentes como las no-singlete. A continuación estudiaremos dos casos distintos: el del etileno en la aproximación CNDO/S y el del acetileno -numéricamente- en INDO.

3-9a. Etileno CNDO/S

La deducción de la condición de inestabilidad puede hacerse en forma similar al caso no-singlete desarrollado en 3-6a. En efecto, para este caso debemos pedir que

$$\lambda_{\pi} = \epsilon(\pi^*) - \epsilon(\pi) - (\pi\pi, \pi^*\pi^*) + (\pi\pi^*, \pi\pi^*) > 0 \quad (3-134)$$

y utilizando los resultados obtenidos para las integrales en la base molecular, tenemos

$$\lambda_{\pi} = 2k\beta S \quad (3-135)$$

Como todas las cantidades que aparecen en esta ecuación son positivas, vemos que no es posible obtener un autovalor negativo y por lo tanto el sistema π del etileno CNDO/S es siempre estable no-real. Si recordamos los resultados obtenidos para el término orbital en este capítulo, veremos que el hecho de que las inestabilidades estén asociadas a este término se debe a que el hamiltoniano de perturbación es el impulso angular \bar{L} . Por lo tanto, si consideramos, por ejemplo, la componente z de este operador, sabemos que es diagonal en la base S, P_+, P_-, P_z (véase 3-52); con autovalores cero en S y P_z . De igual manera que una inestabilidad no-singlete está asociada al hecho de que en un cálculo perturbativo sobre una función de onda singlete, la perturbación que depende de la componente z del spin, abre indefinidamente los dos niveles con autovalores $\pm \frac{1}{2}$; aquí una

inestabilidad no-real debiera abrir los niveles correspondientes a las autofunciones P_+ y P_- . Con esta línea de razonamiento, podríamos esperar que una molécula como el acetileno presente cierta "predisposición" a este hecho y, en cambio, el etileno que es plana, no. Por lo tanto, se decidió efectuar un estudio sobre el acetileno.

3-9b. Acetileno INDO

Como este estudio se encaró en forma numérica, se decidió utilizar el método INDO que reproduce los valores experimentales de los acoplamientos en forma más precisa. En la Tabla 3-5 podemos observar los valores obtenidos para el autovalor más grande de la matriz de iteración, cuando se perturba con L_x , L_y y L_z . A la distancia interatómica C-C del modelo geométrico standard, su función de onda resulta estable. Al ir variando esta distancia interatómica, puede observarse que en primer lugar es la componente z la que resulta no convergente y, posteriormente, también lo son las componentes x e y. Este resultado es en realidad independiente del método particular sea INDO, MNDO ó INDO/S, e indica que las moléculas lineales son más propensas a las inestabilidades no-reales que las planas.

Tabla 6-5 : Autovalor mayor en módulo de la matriz de iteración del cálculo SCP del término orbital, para la molécula de acetileno en la aproximación INDO.

d (C \equiv C)	λ_z	$\lambda_x = \lambda_y$
1.4	0.6351	0.3429
1.6	0.9193	0.5030
1.8	1.2596	0.7320
2.0	1.6497	1.0547

El eje molecular corresponde al eje z.

CAPITULO 4 : LA SUPERACION DE LAS INESTABILIDADES DE HF Y EL METODO SPPA

Como vimos anteriormente, existe una estrecha vinculación entre el cálculo de propiedades de segundo orden por RSPT (método CHF) y la estabilidad del estado de HF asociado. Si el estado de HF no es estable, el método CHF carece de sentido físico ya que corresponde a realizar teoría de perturbaciones sobre un punto que es un máximo ó un punto de ensilladura. Cabe distinguir la posibilidad de que el estado de HF en consideración sea del tipo GS-RHF, caso en el cual la estabilidad se divide en tres problemas diferentes y podría ocurrir, como en el caso del cálculo del término de contacto de Fermi con el método INDO/S en el etileno, que alguno de estos problemas diese una inestabilidad, pero los otros, no. En ese caso, el método CHF es aplicable para el cálculo de algunas propiedades de segundo orden, pero no de todas. Evidentemente, ya sea el estado de HF inestable en los tres subproblemas o en alguno de ellos, no podemos considerar al método CHF como satisfactorio frente a esta situación. Es necesario buscar otros métodos de cálculo que den una respuesta adecuada ante el problema de la inestabilidad del estado de HF.

En este capítulo vamos a desarrollar una aproximación que como muestran los resultados numéricos, otorga una respuesta satisfactoria para el cálculo de propiedades de segundo orden cuando los estados de HF de partida son inestables. El propagador de polarización será la herramienta adecuada y, en primer lugar vamos a demostrar que los resultados para propiedades de segundo orden con el método CHF son idénticos a los obtenidos via aproximación RPA del PP.

4-1. El cálculo de la energía de segundo orden en el formalismo de propagadores

Dado un sistema de N partículas idénticas con un hamiltoniano

$$H = H_0 + \sum_i H_i + \sum_{i < j} H_{ij} \quad (4-1)$$

y un estado fundamental

$$H |0\rangle = \epsilon_0 |0\rangle \quad (4-2)$$

la corrección de segundo orden para su energía, si introducimos una perturbación V mono-electrónica

$$V = \sum_N W(N) \quad (4-3)$$

podemos obtenerla a partir de teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger como

$$E^{(2)} = \sum_{N > N'} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | W(N) | n \rangle \langle n | W(N') | 0 \rangle + \langle 0 | W(N') | n \rangle \langle n | W(N) | 0 \rangle}{E_0 - E_n} + \sum_N \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | W(N) | n \rangle|^2}{E_0 - E_n} \quad (4-4)$$

La (4-4) podemos obtenerla de (2-97) si reemplazamos V por su valor (4-3). Como estamos principalmente interesados en el cálculo de constantes de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear, que se definen a partir de

$$E^{(2)} = \sum_{N > N'} h \bar{I}_N \cdot \bar{J}_{NN'} \cdot \bar{I}_{N'} \quad (4-5)$$

No vamos a retener en lo sucesivo al segundo término de (4-3) correspondiente a la auto-interacción. Consideremos la DTGF formada con el operador de perturbación $W(N)$. La representación de Lehman de su TF es

$$\langle\langle W(N); W(N') \rangle\rangle_E = \lim_{\eta \rightarrow +0} \sum_n \left[\frac{\langle 0 | W(N) | n \rangle \langle n | W(N') | 0 \rangle}{E - E_n + E_0 + i\eta} - \frac{\langle 0 | W(N') | n \rangle \langle n | W(N) | 0 \rangle}{E + E_n - E_0 - i\eta} \right] \quad (4-6)$$

Si en esta expresión separamos el término de la sumatoria correspondiente al estado $|0\rangle$ tenemos

$$\begin{aligned} \langle\langle W(N); W(N') \rangle\rangle_E &= \lim_{\eta \rightarrow +0} \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\langle 0 | W(N) | n \rangle \langle n | W(N') | 0 \rangle}{E - E_n + E_0 + i\eta} + \frac{\langle 0 | W(N') | n \rangle \langle n | W(N) | 0 \rangle}{-E - E_n + E_0 + i\eta} \right] \\ &\quad - 2i \langle 0 | W(N) | 0 \rangle \langle 0 | W(N') | 0 \rangle \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{\eta}{E^2 + \eta^2} \quad (4-7) \end{aligned}$$

El límite del segundo término del segundo miembro satisface todos los requerimientos de la delta de Dirac. Entonces, si evaluamos en $E = 0$, tenemos

$$\begin{aligned} \langle\langle W(N); W(N') \rangle\rangle_E &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | W(N) | n \rangle \langle n | W(N') | 0 \rangle + \langle 0 | W(N') | n \rangle \langle n | W(N) | 0 \rangle}{E_0 - E_n + i\eta} \\ &= 2\pi i \langle 0 | W(N) | 0 \rangle \langle 0 | W(N') | 0 \rangle \delta(E) \Big|_{E=0} \end{aligned} \quad (4-8)$$

Como la perturbación $W(N)$ es hermitica, el primer término es real si pasamos al límite y por lo tanto si tomamos la parte real de (4-8) podemos eliminar la singularidad y obtener

$$E^{(2)} = \sum_{N > N'} \text{Re} \langle\langle W(N); W(N') \rangle\rangle_{E=0} \quad (4-9)$$

Como $W(N)$ es un operador monoeléctrico, podemos escribir

$$W(N) = \sum_{i,j} W_{ij} a_i^\dagger a_j \quad (4-10)$$

En la DTGF de (4-9) aparece por lo tanto, un propagador general de la forma $\langle\langle a_i^\dagger a_j; a_k^\dagger a_l \rangle\rangle_E$. Usando un resultado de Dalgaard (133) podemos relacionar este propagador de polarización general con cuatro tipos básicos de propagadores

$$\begin{aligned} \langle\langle a_i^\dagger a_j; a_k^\dagger a_l \rangle\rangle_E &= (a_j^\dagger a_i | Q^\dagger) (Q^\dagger | Q^\dagger)^{-1} \langle\langle Q; Q^\dagger \rangle\rangle_E (Q^\dagger | Q^\dagger)^{-1} (Q^\dagger | a_k^\dagger a_l) \\ &+ (a_j^\dagger a_i | Q^\dagger) (Q^\dagger | Q^\dagger)^{-1} \langle\langle Q; Q \rangle\rangle_E (Q | Q)^{-1} (Q | a_k^\dagger a_l) \\ &+ (a_j^\dagger a_i | Q) (Q | Q)^{-1} \langle\langle Q^\dagger; Q^\dagger \rangle\rangle_E (Q^\dagger | Q^\dagger)^{-1} (Q^\dagger | a_k^\dagger a_l) \\ &+ (a_j^\dagger a_i | Q) (Q | Q)^{-1} \langle\langle Q^\dagger; Q \rangle\rangle_E (Q | Q)^{-1} (Q | a_k^\dagger a_l) \end{aligned} \quad (4-11)$$

donde $Q^\dagger = (Q_1^\dagger, Q_2^\dagger, Q_3^\dagger, Q_4^\dagger, \dots)$ es la fila formada por un conjunto ortonormal de operadores que excitan un estado de referencia (por ejemplo, $|HF\rangle$). Usando que

$$\langle [a_r^\dagger a_s, a_a^\dagger a_i]_- \rangle = \delta_{sa} \delta_{ri} [\langle n_r \rangle - \langle n_s \rangle] \quad (4-12)$$

para $\langle n_r \rangle$ y $\langle n_s \rangle$ arbitrarios y $\langle n_a \rangle > \langle n_i \rangle$ o bien $\langle n_a \rangle < \langle n_i \rangle$; vemos que los términos con $\langle n_r \rangle = \langle n_s \rangle$ no contribuyen a (4-11). Por lo tanto, en lo que respecta a (4-8) podemos expresar sin pérdida de generalidad al operador monoeléctrico $W(N)$ como

$$W(N) = \sum_n W_n^* Q_n^\dagger + W_n Q_n \quad (4-13)$$

sobre una base ortonormal de operadores, en lugar de la (4-10). En (4-13) hemos asociado un índice n al par i, j tal que $\langle n_i \rangle > \langle n_j \rangle$. Introduciendo la columna W para los W_n podemos escribir en forma matricial para la energía de segundo orden

$$E^{(2)} = \text{Re} \sum_{N > N'} [\tilde{W}(N) \quad \tilde{W}^*(N')] \begin{matrix} \left[\begin{array}{cc} \langle\langle Q; Q^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle Q; Q \rangle\rangle \\ \langle\langle Q^\dagger; Q^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle Q^\dagger; Q \rangle\rangle \end{array} \right] \\ E=0 \end{matrix} \begin{matrix} \left[\begin{array}{c} W^*(N') \\ W(N') \end{array} \right] \end{matrix} \quad (4-14)$$

La parte real nos elimina la contribución de la delta de (4-8) en $E = 0$. Utilizando la representación de Lehman de los distintos propagadores que aparecen en (4-14), es fácil verificar que en $E = 0$ (fuera de la divergencia)

$$\langle\langle Q; Q \rangle\rangle = \langle\langle Q^\dagger; Q^\dagger \rangle\rangle^* \quad (4-15)$$

$$\langle\langle Q; Q^\dagger \rangle\rangle = \langle\langle Q; Q^\dagger \rangle\rangle^* = \langle\langle Q^\dagger; Q \rangle\rangle = \langle\langle Q^\dagger; Q \rangle\rangle^* \quad (4-16)$$

Si introducimos la transformación unitaria generada por

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (4-17)$$

obtenemos

$$E^{(2)} = \text{Re} \sum_{N > N'} 2 \begin{bmatrix} \text{Re} \tilde{W} & i \text{Im} \tilde{W} \\ i \text{Im} \tilde{W} & \text{Re} \tilde{W} \end{bmatrix}_{(N)} \begin{bmatrix} \langle\langle Q; Q^{\dagger} \rangle\rangle + \text{Re} \langle\langle Q; Q \rangle\rangle & -i \text{Im} \langle\langle Q; Q \rangle\rangle \\ i \text{Im} \langle\langle Q; Q \rangle\rangle & \langle\langle Q; Q^{\dagger} \rangle\rangle - \text{Re} \langle\langle Q; Q \rangle\rangle \end{bmatrix}_{E=0} \begin{bmatrix} \text{Re} W \\ i \text{Im} W \end{bmatrix}_{(N')} \quad (4-1)$$

y si nos restringimos al caso en que $\text{Im} \langle\langle Q; Q \rangle\rangle = 0$, es decir, restringimos las funciones de χ^1 a reales

$$E^{(2)} = 2 \sum_{N > N'} \left\{ \text{Re} \tilde{W}(N) \left[\langle\langle Q; Q^{\dagger} \rangle\rangle + \langle\langle Q; Q \rangle\rangle \right]_{E=0} \text{Re} W(N') \right. \\ \left. + \text{Im} \tilde{W}(N) \left[\langle\langle Q; Q^{\dagger} \rangle\rangle - \langle\langle Q; Q \rangle\rangle \right]_{E=0} \text{Im} W(N') \right\} \quad (4-19)$$

Si el estado $|0\rangle$ es un singlete de capa cerrada, el problema (4-19) puede reducirse aún más introduciendo los operadores de excitación tensoriales singlete y triplete definidos en (1-78) y (1-79). De todos los propagadores que podemos definir con estos operadores singlete y triplete, puede determinarse a partir de la descomposición espectral de cada uno de ellos que debido a la ortogonalidad de las componentes de spin, solamente no son nulos: $\langle\langle {}^1\tilde{Q}; {}^1Q \rangle\rangle_E$, $\langle\langle {}^1\tilde{Q}; {}^1Q^{\dagger} \rangle\rangle_E$ y

$$\langle\langle {}^3_0\tilde{Q}; {}^3_0Q^{\dagger} \rangle\rangle_E = \langle\langle {}^3_1\tilde{Q}; {}^3_1Q^{\dagger} \rangle\rangle_E = \langle\langle {}^3_{-1}\tilde{Q}; {}^3_{-1}Q^{\dagger} \rangle\rangle_E \equiv \langle\langle {}^3\tilde{Q}; {}^3Q^{\dagger} \rangle\rangle_E \quad (4-20)$$

$$\langle\langle {}^3_0\tilde{Q}; {}^3_0Q \rangle\rangle_E = -\langle\langle {}^3_1\tilde{Q}; {}^3_1Q \rangle\rangle_E = -\langle\langle {}^3_{-1}\tilde{Q}; {}^3_{-1}Q \rangle\rangle_E \equiv \langle\langle {}^3Q; {}^3Q \rangle\rangle_E \quad (4-21)$$

y los correspondientes de $\langle\langle \tilde{Q}^{\dagger}; Q \rangle\rangle_E$ y $\langle\langle Q^{\dagger}; Q^{\dagger} \rangle\rangle_E$. En consecuencia, el elemento $a_{i,bj}$ de la suma y diferencia de los propagadores que aparecen en (4-19) se separa en los siguientes bloques

$$\begin{bmatrix} \alpha\alpha & \rho\rho & \alpha\beta & \beta\alpha \\ // & // & 0 & 0 \\ // & // & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & // \\ 0 & 0 & // & 0 \end{bmatrix} \quad (4-22)$$

Este problema, utilizando las (4-20) y (4-21), se diagonaliza por

$$IR = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (4-23)$$

Entonces,

$$IR \left(\langle\langle \alpha; \alpha^+ \rangle\rangle_{E=0} + \langle\langle \alpha; \alpha \rangle\rangle_{E=0} \right)_{ai, bj} IR^\dagger =$$

$$= \text{diag} \left(\langle\langle {}^1\alpha; {}^1\alpha^+ \rangle\rangle + \langle\langle {}^1\alpha; {}^1\alpha \rangle\rangle, \langle\langle {}^3\alpha; {}^3\alpha^+ \rangle\rangle + \langle\langle {}^3\alpha; {}^3\alpha \rangle\rangle, \right.$$

$$\left. \langle\langle {}^3\alpha; {}^3\alpha^+ \rangle\rangle + \langle\langle {}^3\alpha; {}^3\alpha \rangle\rangle, \langle\langle {}^3\alpha; {}^3\alpha^+ \rangle\rangle - \langle\langle {}^3\alpha; {}^3\alpha \rangle\rangle \right)_{E=0; ai, bj} \quad (4-24)$$

y

$$IR \left(\langle\langle \alpha; \alpha^+ \rangle\rangle_{E=0} - \langle\langle \alpha; \alpha \rangle\rangle_{E=0} \right)_{ai, bj} IR^\dagger =$$

$$= \text{diag} \left(\langle\langle {}^1\alpha; {}^1\alpha^+ \rangle\rangle - \langle\langle {}^1\alpha; {}^1\alpha \rangle\rangle, \langle\langle {}^3\alpha; {}^3\alpha \rangle\rangle - \langle\langle {}^3\alpha; {}^3\alpha \rangle\rangle, \right.$$

$$\left. \langle\langle {}^3\alpha; {}^3\alpha^+ \rangle\rangle - \langle\langle {}^3\alpha; {}^3\alpha \rangle\rangle, \langle\langle {}^3\alpha; {}^3\alpha^+ \rangle\rangle + \langle\langle {}^3\alpha; {}^3\alpha \rangle\rangle \right)_{E=0; ai, bj} \quad (4-25)$$

Aparecen ocho problemas de la misma manera que en CHF. La energía de segundo orden resulta ser

$$E^{(2)} = \sum_{i=1}^8 \sum_{N > N'} 4 \widetilde{W}^{(i)}(N) P^{(i)} W^{(i)}(N') \quad (4-26)$$

donde ahora los $P^{(j)}$ son los ocho propagadores ordenados consecutivamente de (4-24) y (4-25), y los $W^{(i)}$ son los mismos que corresponden a la tabla dada en (3-29). Si tomamos la aproximación de primer orden (RPA) del propagador de polarización, obtenemos

$$(\langle\langle {}^1Q ; {}^1Q^+ \rangle\rangle + \langle\langle {}^1Q ; {}^1Q \rangle\rangle)_{E=0} = - ({}^1A - {}^1B)^{-1} \quad (4-27)$$

$$(\langle\langle {}^1Q ; {}^1Q^+ \rangle\rangle - \langle\langle {}^1Q ; {}^1Q \rangle\rangle)_{E=0} = - ({}^1A + {}^1B)^{-1} \quad (4-28)$$

$$(\langle\langle {}^3Q ; {}^3Q^+ \rangle\rangle + \langle\langle {}^3Q ; {}^3Q \rangle\rangle)_{E=0} = - ({}^3A - {}^3B)^{-1} \quad (4-29)$$

$$(\langle\langle {}^3Q ; {}^3Q^+ \rangle\rangle - \langle\langle {}^3Q ; {}^3Q \rangle\rangle)_{E=0} = - ({}^3A + {}^3B)^{-1} \quad (4-30)$$

lo que reemplazado en (4-26) demuestra claramente que para la energía de segundo orden las aproximaciones RPA y CHF son idénticas (compárese con (3-28) y (3-29)).

Para la aproximación de segundo orden del PP, SOPPA, obtenemos

$$(\langle\langle {}^1Q ; {}^1Q^+ \rangle\rangle + \langle\langle {}^1Q ; {}^1Q \rangle\rangle)_{E=0} = - ({}^1A - {}^1B - {}^1\tilde{C} {}^1D^{-1} {}^1C)^{-1} \quad (4-31)$$

$$(\langle\langle {}^1Q ; {}^1Q^+ \rangle\rangle - \langle\langle {}^1Q ; {}^1Q \rangle\rangle)_{E=0} = - ({}^1A + {}^1B - {}^1\tilde{C} {}^1D^{-1} {}^1C)^{-1} \quad (4-32)$$

$$(\langle\langle {}^3Q ; {}^3Q^+ \rangle\rangle + \langle\langle {}^3Q ; {}^3Q \rangle\rangle)_{E=0} = - ({}^3A - {}^3B - {}^3\tilde{C} {}^3D^{-1} {}^3C)^{-1} \quad (4-33)$$

$$(\langle\langle {}^3Q ; {}^3Q^+ \rangle\rangle - \langle\langle {}^3Q ; {}^3Q \rangle\rangle)_{E=0} = - ({}^3A + {}^3B - {}^3\tilde{C} {}^3D^{-1} {}^3C)^{-1} \quad (4-34)$$

donde las expresiones para 1C , 3C , 1D y 3D pueden obtenerse a partir de (2-139) y (2-140) utilizando los operadores tensoriales singlete y triplete de dos partículas y dos agujeros (88). Notemos que en general la suma de los propagadores singlete (4-32) es distinta que la suma de los propagadores triplete (4-34) al contrario de lo que ocurre en RPA.

4-2. El cálculo de los acoplamientos de spin nuclear en el formalismo de propagadores

Habiendo obtenido la expresión para la energía de segundo orden en el formalismo de propagadores, nos resta obtener las expresiones para los acoplamientos de spin-spin en este formalismo. Si utilizamos los resultados obtenidos en 3-3 para los distintos hamiltonianos de interacción magnética, obtenemos a partir de (4-26) para el término de contacto de Fermi

$$h J_{NN'}(\text{FERMI}) = 4 \tilde{I}^N \left[\langle\langle {}^3Q; {}^3Q' \rangle\rangle + \langle\langle {}^3Q; {}^3Q \rangle\rangle \right]_{E=0} I^N \quad (4-35)$$

donde

$$[I^N]_{ai} = -\frac{4\pi}{3} \beta \hbar \gamma_N \varphi_a^*(\vec{r}_N) \varphi_i(\vec{r}_N) \quad (4-36)$$

y en la aproximación SOPPA

$$h J_{NN'}(\text{FERMI}) = -4 \tilde{I}^N \left[{}^3A - {}^3B - {}^3C \quad {}^3D \quad {}^3E \right]^{-1} I^N \quad (4-37)$$

Para el término orbital tenemos

$$h J_{NN'}(\text{ORB}) = \frac{4}{3} \sum_{\alpha}^{x,y,z} \tilde{I}^{N\alpha} \left[\langle\langle {}^1Q; {}^1Q' \rangle\rangle - \langle\langle {}^1Q; {}^1Q \rangle\rangle \right]_{E=0} I^{N'\alpha} \quad (4-38)$$

donde

$$[I^{N\alpha}]_{ai} = -2\beta \hbar \gamma_N \int \varphi_a^*(1) \frac{L_{1N\alpha}}{r_{1N}^3} \varphi_i(1) d^3r_1 \quad (4-39)$$

y en la aproximación SOPPA

$$h J_{NN'}(\text{ORB}) = -\frac{4}{3} \sum_{\alpha}^{x,y,z} \tilde{I}^{N\alpha} \left[{}^1A + {}^1B - {}^1C \quad {}^1D \quad {}^1E \right]^{-1} I^{N'\alpha} \quad (4-40)$$

Para el término dipolar se obtiene

$$h J_{NN'}(\text{DIP}) = \frac{4}{3} \sum_{\alpha\beta}^{x,y,z} \tilde{I}^{N\alpha\beta} \left[\langle\langle {}^3Q; {}^3Q' \rangle\rangle + \langle\langle {}^3Q; {}^3Q \rangle\rangle \right]_{E=0} I^{N'\alpha\beta} \quad (4-41)$$

donde

$$[b^{N\alpha\beta}]_{ai} = -\rho h Y_N \left[\varphi_a^*(\bar{r}) \left[3r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta} \right] r^{-5} \varphi_i(\bar{r}) \right] d^3r \quad (4-42)$$

y en la aproximación SOPPA

$$h J_{NN'}^{(DIP)} = -\frac{4}{3} \sum_{\alpha\beta}^{x,y,z} \tilde{b}^{N\alpha\beta} \left[{}^3A - {}^3B - {}^3\tilde{C} - {}^3D - {}^3C \right]^{-1} b^{N'\alpha\beta} \quad (4-43)$$

En estas expresiones las matrices A , B , C y D son

$$\begin{aligned} A &= A(0) + A(1) + A(2) \\ B &= B(1) + B(2) \\ C &= C(1) \\ D &= D(0) \end{aligned} \quad (4-44)$$

que se definieron en 2-7. En todos los casos la aproximación RPA (idéntica a CHF), puede obtenerse de las expresiones anteriores haciendo $A(2) = B(2) = C(1) = D(0) = 0$. El término $\tilde{C}DC$ se conoce con el nombre de corrección de dos partículas y dos agujeros.

4-3. El método SPPA

4-3a. Generalidades.

Como dijimos en la introducción de este capítulo, la aproximación RPA al PP adolece de problemas si el estado de HF de partida no es estable. La aproximación RPA también sufre de problemas intrínsecos. En efecto, las matrices A y B que se utilizan para construir el propagador, se calculan con un operador densidad $\rho_0 = |HF\rangle\langle HF|$, pero sin embargo la $2M$ que obtenemos del PP así calculado no corresponde a la $2M$ de HF. Recordemos que el PP a nivel RPA para spin-orbitales reales es

$$P(E) = \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & -\lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E\lambda - A & -B \\ -B & -E\lambda - A \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & -\lambda \end{bmatrix} \quad (4-45)$$

donde de igual manera que en 2-4, luego de una serie de transformaciones para una métrica general λ , encontramos

$$P(E) = \begin{bmatrix} \lambda^{1/2} & 0 \\ 0 & \lambda^{1/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z & Y \\ Y & Z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (E\lambda - \omega)^{-1} & 0 \\ 0 & (-E\lambda - \omega)^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z^\dagger & Y^\dagger \\ Y^\dagger & Z^\dagger \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda^{1/2} & 0 \\ 0 & \lambda^{1/2} \end{bmatrix} \quad (4-46)$$

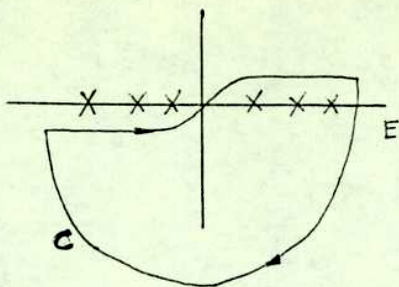
La Z puede obtenerse de este PP efectuando una integral de contorno. Si introducimos la fila de operadores $b = (Q, Q^\dagger)$, tenemos que

$$\begin{aligned} P(t-t') &= \langle \tilde{b}(t); b^\dagger(t') \rangle \\ &= -i \langle \tilde{b}(t) | b^\dagger(t') \rangle \theta(t-t') - i \langle \tilde{b}^\dagger(t') | b(t) \rangle \theta(t'-t) \quad (4-47) \end{aligned}$$

Podemos calcular entonces,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{b}(t) | b^\dagger(t') \rangle &= -i \lim_{t \rightarrow t'+0} \langle \tilde{b}(t); b^\dagger(t') \rangle \\ &= \frac{-i}{2\pi} \lim_{t \rightarrow t'+0} \int_{-\infty}^{\infty} dE \langle \tilde{b}; b^\dagger \rangle_E e^{-iE(t-t')} \\ &= \frac{1}{2\pi i} \oint dE \langle \tilde{b}; b^\dagger \rangle_E \\ &= \sum \text{Res } P(E > 0) \quad (4-48) \end{aligned}$$

donde el contorno C es una semicircunferencia infinita que cerramos por el semiplano inferior, ya que para $t > t'$ el arco tiene contribución nula:



(4-49)

La contribución del polo en cero $\langle Q_n \rangle \langle Q_m^\dagger \rangle$, es cero excepto para operadores número de ocupación. La matriz métrica

$$[\chi]_{ai, bj} = \delta_{ij} \delta_{ab} [\langle n_i \rangle - \langle n_a \rangle] \quad (4-50)$$

no puede invertirse con la presencia de estos operadores. De todas maneras, el polo en cero puede evitarse redefiniendo los operadores Q_n por

$$Q'_n = Q_n - \langle Q_n \rangle \quad (4-51)$$

de tal manera que el residuo en $E=0$ ($\langle Q'_n \rangle = 0$) es cero. Utilizando la expresión anterior de $\mathcal{P}(E)$, obtenemos

$$\langle \tilde{b}(t) | b^\dagger(t) \rangle = \begin{bmatrix} \langle \tilde{Q} Q^\dagger \rangle & \langle \tilde{Q} Q \rangle \\ \langle \tilde{Q}^\dagger Q^\dagger \rangle & \langle \tilde{Q}^\dagger Q \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi^{1/2} & 0 \\ 0 & \chi^{1/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z Z^\dagger & Y Y Z^\dagger \\ Z Y^\dagger & Y Y Y^\dagger \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi^{1/2} & 0 \\ 0 & \chi^{1/2} \end{bmatrix} \quad (4-52)$$

La idea de la aproximación SPPA ("Self-consistent Polarization Propagator Approximation") es utilizar esta $2M$ para recalcular las matrices A y B . Se establece así un esquema iterativo que se detiene cuando se alcanza la autoconsistencia, es decir, la $2M$ obtenida via límite del PP es idéntica a la $2M$ utilizada para calcularlo. La $2M$ así obtenida no es toda la $2M$, ya que la parte correspondiente a operadores $a_r^\dagger a_s$ con igual número de ocupación está indeterminado en el propagador. En la métrica de HF usual: $\langle n_r \rangle = 1$ si r está ocupado y $\langle n_r \rangle = 0$ si r está vacante, existen muchos operadores con esa característica. En el análisis del PP sólo se consideran operadores $a_r^\dagger a_s$ y $a_s^\dagger a_r$ tal que r está ocupado y s está vacante. Esta indeterminación asociada al propagador para estos operado

res está relacionada con su imposibilidad de generar variaciones sobre estados IPS, ante transformaciones unitarias generadas por ellos mismos (véase 2-2). Análogamente, estos operadores tampoco son necesarios para formar conjuntos completos de operadores (véase 2-5).

Es interesante notar que la matriz métrica no varía durante las iteraciones. En efecto,

$$\begin{aligned} \langle [Q_m, Q_{m'}^\dagger] \rangle &= \lambda_m^{1/2} (Z Z^\dagger - Y Y^\dagger)_{mm'} \lambda_{m'}^{1/2} \\ &= \lambda_m \delta_{mm'} \end{aligned} \quad (4-53)$$

ya que como vimos en (2-60) $Z Z^\dagger - Y Y^\dagger = \mathbb{1}$ por normalización. Si elegimos, por ejemplo, la métrica de HF de partida arriba mencionada, ésta no varía durante el proceso iterativo y la diferencia entre los números de ocupación de los SO rotulados como ocupados y vacantes en HF sigue siendo $\lambda = \mathbb{1}$.

4-3b. Cálculo de las correcciones a las matrices A y B

Si el cálculo SPPA se efectúa a partir del RPA, la métrica de partida es la de HF. El hecho de que la métrica no varíe durante las iteraciones nos permite conservar la denominación de SO ocupados (i,j,k, ...) y vacantes (a,b,c, ...) durante el proceso. En general trabajaremos con una base de SO naturales. La corrección a las matrices A y B se obtienen de las expresiones calculadas en (2-33). Considerando que

$$Z Z^\dagger \simeq \mathbb{1} \quad (4-54)$$

y por lo tanto

$$Y Y^\dagger = Z Z^\dagger - \mathbb{1} \simeq \mathbb{0} \quad (4-55)$$

la corrección sólo depende de la parte de la $2N$ correspondiente a

$$Y_i Z^\dagger = Z Y_i^\dagger \quad (4-56)$$

El resultado que obtenemos es

$$\begin{aligned}
 (A^1(2))_{ai,bj} &= (A(0))_{ai,bj} + (A(1))_{ai,bj} \\
 &- \delta_{ab} \sum_k^{oc} \sum_{cd}^{vac} (cd, ki) \langle \bar{c} k \bar{d} j \rangle \\
 &- \delta_{ij} \sum_c^{vac} \sum_{kl}^{oc} (ck, la) \langle \bar{b} l \bar{c} k \rangle \quad (4-57)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (B^1(2))_{ai,bj} &= (B(1))_{ai,bj} \\
 &- \sum_{kl}^{oc} (ki, lj) \langle \bar{k} a \bar{l} b \rangle - \sum_{cd}^{vac} (ac, bd) \langle \bar{j} d \bar{i} c \rangle \\
 &- \sum_k^{oc} \sum_c^{vac} (aj || kc) \langle \bar{i} c \bar{k} b \rangle - \sum_c^{vac} \sum_k^{oc} (ib || ck) \langle \bar{j} c \bar{k} a \rangle \quad (4-58)
 \end{aligned}$$

donde como ya vimos

$$(A(0))_{ai,bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} \quad (4-59)$$

$$(A(1))_{ai,bj} = (jb || ai) \quad (4-60)$$

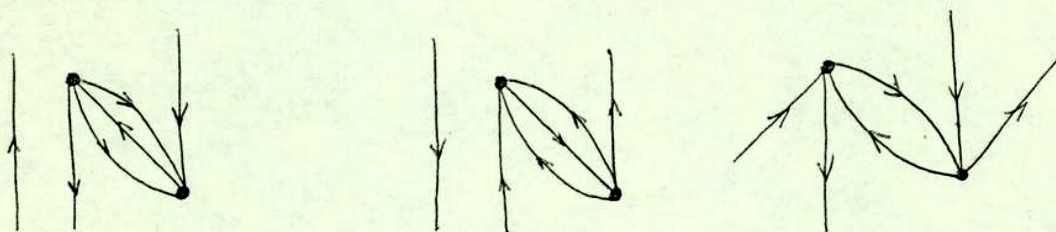
$$(B(1))_{ai,bj} = (ba || ji) \quad (4-61)$$

En estas expresiones el número entre paréntesis corresponde al orden de correlación. La aproximación (4-54) puede justificarse si consideramos un estado RPA correlacionado via RSPT

$$|RPA\rangle = N^{-1/2} \left(1 + \sum_{ijab} K_{ij}^{ab} (1) a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j \right) |HF\rangle \quad (4-62)$$

donde N es una constante de normalización y los K_{ij}^{ab} son los coeficientes de correlación

de primer orden. En ese caso vemos que $\mathbb{Z}\mathbb{Z}^\dagger = \langle q_i q_i^\dagger \rangle$ da elementos de matriz no nulos para $|0\rangle = |HF\rangle$ y es por lo tanto de orden cero en la correlación. Análogamente, $\mathbb{Y}\mathbb{Z}^\dagger = \langle q_i q_i \rangle = \langle q_i^\dagger q_i^\dagger \rangle = \mathbb{Z}\mathbb{Y}^\dagger$ es de orden uno y $\mathbb{Y}\mathbb{Y}^\dagger = \langle q_i^\dagger q_i \rangle$ es de orden dos. Esto nos permite asignar a las matrices \mathbb{Z} e \mathbb{Y} los órdenes cero y uno respectivamente. Las matrices \mathbb{Z} e \mathbb{Y} resultan por lo tanto consistentes a órdenes cero y uno en la correlación e incluyen términos de segundo orden de tal manera que la 2M es consistente con el propagador. Sin embargo, este esquema no incluye todo el segundo orden. En términos diagramáticos



están presentes en la autoenergía, pero el resto de los diagramas de segundo orden (véase (2-144)), no lo están. Si comparamos las expresiones de $A(2)$ y $B(2)$ de (2-136) y (2-138) con las de $A'(2)$ y $B'(2)$ en la aproximación SPPA, vemos que existe una correspondencia entre los coeficientes de correlación $K_{ij}^{ab}(1)$ a orden uno, y los términos autoconsistentes de la 2M $\langle \tilde{B} \tilde{B}^\dagger \rangle$. Esto nos permite asegurar que si se agregan al esquema SPPA las correcciones de dos partículas y dos agujeros $\tilde{C} \tilde{D}^{-1} \tilde{C}$, la aproximación resultante es consistente a segundo orden en la correlación y provee una 2M consistente con el PP. En otras palabras, SPPA + 2p-2h es otra aproximación de segundo orden al PP alternativa a la que obtuvimos por medio de RSPT, es decir, SCPPA. En SPPA también hay presentes en la autoenergía de ph $M(E)$, efectos colectivos (sumas de series infinitas de diagramas). En efecto, utilizando técnica de particiones obtenemos

$$\begin{aligned}
 M(E) &= E\mathbb{1} - A - B(-E\mathbb{1} - A)^{-1}B \\
 &= E\mathbb{1} - A(0) - A(1) - A'(2) \\
 &\quad - [B(1) + B'(2)][-E\mathbb{1} - A(0) - A(1) - A'(2)]^{-1}[B(1) + B'(2)] \quad (4-53)
 \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned}
 (-E \mathbb{1} - A(0) - A(1) - A'(2))^{-1} &= (-E \mathbb{1} - A(0) - A(1))^{-1} \\
 &+ (-E \mathbb{1} - A(0) - A(1))^{-1} A'(2) (-E \mathbb{1} - A(0) - A(1))^{-1} \\
 &+ \hspace{15em} (4-64)
 \end{aligned}$$

La serie RPA está presente

$$B(1) [-E \mathbb{1} - A(0) - A(1)]^{-1} B(1) \quad (4-65)$$

pero también aparecen otras que comienzan en orden tres, como por ejemplo,

$$B'(2) [-E \mathbb{1} - A(0) - A(1)]^{-1} B(1) \quad (4-66)$$

y en orden cuatro

$$B'(2) [-E \mathbb{1} - A(0) - A(1)]^{-1} B'(2) \quad (4-67)$$

Si el estado de HF utilizado es un singlete de capa cerrada, podemos introducir operadores tensoriales de spin para separar el problema. En ese caso las correcciones a las matrices A y B resultan

$$\begin{aligned}
 (A'(2))_{ai,bj} &= -\delta_{ij} \sum_{rs}^{oc} \sum_t^{vac} (a r, i t s) \langle \bar{b} r \bar{t} s \rangle_1 \\
 &- \delta_{ab} \sum_{rs}^{vac} \sum_t^{oc} (r i, s t) \langle \bar{r} j \bar{s} t \rangle_1 \quad (4-68)
 \end{aligned}$$

La matriz ${}^3/A'(2)$ es igual a la ${}^1/A'(2)$ y ${}^3/B'(2)$ es idéntica a ${}^1/B'(2)$ pero reemplazando en los cuatro primeros términos la $2M$ singlete por la triplete. Estas ecuaciones muestran claramente que aunque el propagador se separa en bloques, ambos problemas son interdependientes ya que para calcular por ejemplo ${}^3/A'(2)$, necesitamos conocer $\langle {}^1Q^1Q \rangle = (Y/Z)_{11}$. Sin embargo, utilizando reglas de anticonmutación y efectuando algunos pasos algebraicos podemos demostrar las siguientes igualdades

$$\langle {}^1Q^1Q \rangle_{rs,tv} = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{st} \langle {}^1Q \rangle_{rv} + \sqrt{2} \delta_{vt} \langle {}^1Q \rangle_{rs} - \frac{1}{2} \langle {}^1Q^1Q \rangle_{rv,ts} - \frac{3}{2} \langle {}^3Q^3Q \rangle_{rv,ts} \quad (4-70)$$

$$\langle {}^3Q^3Q \rangle_{rs,tv} = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{st} \langle {}^1Q \rangle_{rv} - \frac{1}{2} \langle {}^1Q^1Q \rangle_{rv,ts} + \frac{1}{2} \langle {}^3Q^3Q \rangle_{rv,ts} \quad (4-71)$$

lo que nos permite obtener las siguientes relaciones

$$\langle {}^3Q^3Q \rangle_{ai,bj} = -\frac{1}{3} \langle {}^1Q^1Q \rangle_{ai,bj} - \frac{2}{3} \langle {}^1Q^1Q \rangle_{aj,bi} \quad (4-72)$$

$$\langle {}^1Q^1Q \rangle_{ai,bj} = \langle {}^3Q^3Q \rangle_{ai,bj} - 2 \langle {}^3Q^3Q \rangle_{aj,bi} \quad (4-73)$$

Con la ayuda de estas últimas podemos obtener expresiones que corrigen a las matrices A y B y que sólo dependen de la $2M$ singlete o sólo de la $2M$ triplete.

4-3c. El cálculo de la $1M$

De las propiedades de la matriz densidad reducida estudiadas en el capítulo 1, tenemos que (véase (1-22))

$$\Gamma^{(j-1)}(1^1 2^1 \dots (j-1)^1; 1 2 \dots j) = \frac{j}{N_e + 1 - j} \int \Gamma^{(j)}(1^1 2^1 \dots (j-1)^1 j; 1 2 \dots (j-1) j) dx_j \quad (4-74)$$

donde N_e es el número de electrones en el sistema y x es una coordenada de spin-espacial. Entonces, para $j=2$

$$\Gamma^{(1)}(1;1) = \frac{2}{N e^{-1}} \int \Gamma^{(2)}(1'2;12) dx_2 \quad (4-75)$$

Si definimos en la base $\{u_s(x)\}$

$$\Gamma^{(2)}(kl;mn) = \frac{1}{2} \langle \bar{m} \bar{n} l k \rangle \quad (4-76)$$

$$\Gamma^{(1)}(k;m) = \langle \bar{m} k \rangle \quad (4-77)$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} \langle \bar{m} k \rangle &= (N e^{-1})^{-1} \sum_r \langle \bar{m} \bar{r} r k \rangle \\ &= (N e^{-1})^{-1} \sum_r \left[\delta_{rr} \langle \bar{m} k \rangle - \langle \bar{m} r \bar{r} k \rangle \right] \end{aligned} \quad (4-78)$$

Si tenemos una base de spin-orbitales de dimensión n , resulta

$$\langle \bar{m} k \rangle = (n - N e + 1)^{-1} \sum_r \langle \bar{m} r \bar{r} k \rangle \quad (4-79)$$

Si el estado de HF considerado es del tipo CS-AHF, entonces $n = 2N$, donde N es el número de funciones espaciales. La $2N \langle \bar{m} r \bar{r} k \rangle$ es cero si tiene un número impar de índices de partícula ó agujero. Esto implica que la $1M \langle \bar{m} k \rangle$ no tiene elementos extradiagonales entre índices de partícula y de agujero. A partir de la definición

$$\langle \bar{m} k \rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\langle \bar{m}_\alpha k_\alpha \rangle + \langle \bar{m}_\beta k_\beta \rangle \right] \quad (4-80)$$

podemos escribir (ahora m, k, r son índices espaciales)

$$\langle \bar{m} k \rangle_1 = \left[\sqrt{2} (2N - N e + 1) \right]^{-1} \sum_r^{oc, vac} \left[\langle \bar{m}_\alpha r_\alpha \bar{r}_\alpha k_\alpha \rangle + \langle \bar{m}_\alpha r_\beta \bar{r}_\beta k_\alpha \rangle \right. \\ \left. + \langle \bar{m}_\beta r_\alpha \bar{r}_\alpha k_\beta \rangle + \langle \bar{m}_\beta r_\beta \bar{r}_\beta k_\beta \rangle \right] \quad (4-81)$$

Esta expresión presenta el siguiente problema: si por ejemplo, m y k están ocupados, los términos de la sumatoria con r ocupado están indeterminados en el propagador SPPA. En cambio, los términos con r vacante corresponden al bloque $\langle Q Q^\dagger \rangle$ de la 2M. Una aproximación consistente con la efectuada al calcular las correcciones a las matrices \bar{A} y \bar{B} , es evaluar estos términos indeterminados en el propagador, a orden cero, es decir sobre el estado de HF. En ese caso

$$\langle \bar{m} r \bar{r} k \rangle = \delta_{mr} \delta_{rk} \langle \bar{k} k \rangle \quad (4-82)$$

Entonces, utilizando las definiciones de ${}^{3,1}Q$ y ${}^{3,1}Q^\dagger$, obtenemos dentro de la aproximación SPPA

$$\langle \bar{m} k \rangle_1 = \begin{cases} \left[\sqrt{2} (2N - N_e + 1) \right]^{-1} \left\{ \sum_r^{vac} \left[{}^1Z Z^\dagger + {}^3Z Z^\dagger \right]_{mr, rk} + \delta_{mk} \langle \bar{k} k \rangle \right\} & m, k : oc \\ \left[\sqrt{2} (2N - N_e + 1) \right]^{-1} \left\{ \sum_r^{oc} \left[{}^1Y Y^\dagger + {}^3Y Y^\dagger \right]_{mr, rk} + \delta_{mk} \langle \bar{k} k \rangle \right\} & m, k : vac \end{cases} \quad (4-83)$$

y para los términos diagonales

$$\langle \bar{k} k \rangle_1 = \begin{cases} \frac{1/\sqrt{2}}{2N - N_e} \sum_r^{vac} ({}^1Z Z^\dagger + {}^3Z Z^\dagger)_{kr, rk} & k : oc \\ \frac{1/\sqrt{2}}{2N - N_e} \sum_r^{oc} ({}^1Y Y^\dagger + {}^3Y Y^\dagger)_{kr, rk} & k : vac \end{cases} \quad (4-84)$$

donde el supraíndice 1,3 en las matrices $Y Y^\dagger, Z Z^\dagger$ indican el carácter singlete o triplete del problema SPPA del cual deben obtenerse.

4-3d. Reglas de adición y N-representabilidad

Dado que no conocemos las condiciones necesarias y suficientes para que una matriz determinada sea 2M de un sistema de N fermiones, no podemos asegurar que el proceso iterativo SPPA conduce a una 2M N-representable. Sin embargo, conocemos ciertas reglas de adición que debe satisfacer una matriz densidad. En particular, la 1M obtenida de la 2M SPPA debe satisfacer

$$Tr \langle \bar{m} k \rangle_1 = N_e / \sqrt{2} \quad (4-85)$$

y utilizando las expresiones obtenidas en la sección anterior

$$\text{Tr} \langle \bar{m}^k \rangle_1 = \frac{1/\sqrt{2}}{2N - N_e} \text{Tr} ({}^1Z Z^\dagger + {}^3Z Z^\dagger + {}^1Y Y^\dagger + {}^3Y Y^\dagger) \quad (4-86)$$

lo cual nos permite calcular el número de electrones presente en el sistema para fines comparativos entre RPA y SPPA.

Otra condición que debe cumplirse es

$$\langle\langle {}^1Q {}^1Q \rangle\rangle_{kl,kl} + \langle\langle {}^3Q {}^3Q \rangle\rangle_{kl,kl} = 0 \quad ; \quad k: oc, \quad l: vac \quad (4-87)$$

es decir,

$$({}^1Y Z^\dagger)_{kl,kl} + ({}^3Y Z^\dagger)_{kl,kl} = 0 \quad (4-88)$$

Esta restricción resulta inmediata a partir de los resultados obtenidos para las distintas componentes del PP en (4-21), al considerar los elementos diagonales correspondientes.

4-3e. Propiedades del estado SPPA

La aproximación SPPA es una proyección interna del PP con la base de operadores truncada a Π_2^\dagger (véase 2-5 y 2-7) y donde el estado $|SPPA\rangle$ no se calcula en forma explícita, en el sentido que sólo conocemos su 2ω asociada (en realidad, sólo un pedazo de la 2ω). Sin embargo, podemos calcular algunas propiedades del estado $|SPPA\rangle$ en forma indirecta. En las expresiones obtenidas para las correcciones a las matrices A y B , de (4-57) y (4-58), podemos observar que $B^1(2)$ es simétrica pero que en principio, salvo que existiera alguna relación determinada entre las integrales y la 2ω , la matriz $A^1(2)$ no lo es. De existir esta asimetría, vendría dada por

$$\langle [[\bar{p}\sigma, H], \bar{\mu}^{\nu}] \rangle - \langle [[\bar{\mu}^{\nu}, H], \bar{p}\sigma] \rangle = \delta_{\sigma\mu} \langle [H, \bar{p}\nu] \rangle - \delta_{\nu\rho} \langle [H, \bar{\mu}\sigma] \rangle \quad (4-89)$$

lo que nos permite calcular

y también

$$A_{ai,bj} - A_{bj,ai} = \delta_{ab} \langle [H, \bar{\tau}_j] \rangle - \delta_{ji} \langle [H, \bar{b}a] \rangle \quad (4-91)$$

que se anula si $a \neq b$ e $i \neq j$; pero si por ejemplo, consideramos

$$A_{ai,aj} - A_{aj,ai} = \langle [H, \bar{\tau}_j] \rangle \quad (4-92)$$

se anula sólo si el estado SPPA es estacionario. En los cálculos efectuados con esta aproximación y que describimos en detalle en la próxima sección, se obtuvo generalmente que el estado SPPA no es estacionario pero que la asimetría proveniente de (4-92) es pequeña, en el sentido que es mucho más chica que los términos asociados a la corrección de $|A\rangle$ y $|B\rangle$.

4-4. Cálculo de las constantes spin-spin en moléculas con funciones de onda inestables

Como vimos en el capítulo anterior, una gran cantidad de moléculas que contienen un sistema π de electrones tienen funciones de onda RHF inestables no-singlete. En moléculas como la del acetileno y etileno, vimos que estas inestabilidades se originan en el sistema π de electrones. Cuando una inestabilidad o quasi inestabilidad no-singlete está presente, la $2M$ triplete cambia drásticamente yendo de HF a RPA. Como ya vimos, el término de contacto de Fermi de las constantes de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear, depende exclusivamente del espectro triplete. Por lo tanto resulta sumamente interesante estudiar la influencia de una determinación autoconsistente de la $2M$ triplete sobre estos acoplamientos, cuando las funciones de onda presentan una inestabilidad o quasi inestabilidad no-singlete. A estos efectos se calculó el término de contacto de Fermi de los acoplamientos de spin nuclear en acetileno y etileno, utilizando las funciones de onda inestables INDO/S como punto de partida para un cálculo SPPA.

4-4a. Método de cálculo

Se escribió un programa SPPA de acuerdo con las expresiones desarrolladas en este trabajo y se lo acopló a otro programa que permite efectuar cálculos en la aproximación INDO/S. Para poder comparar los resultados obtenidos, con los calculados en la aproximación usual INDO, se utilizó la aproximación monocéntrica discutida en detalle en 3-3

y no se reparametrizaron los valores $S^2(0)$ de las densidades electrónicas en el origen (23). Asimismo los datos para las estructuras geométricas se tomaron del modelo geométrico standard (139).

Se realizaron las iteraciones descritas en (2-53) junto con (4-63) y (4-69), tanto con la $2M$ singlete como con la $2M$ triplete. Cuando hubo autovalores negativos de la matriz ${}^3/A - {}^3/B$ (inestabilidad no-singlete), fue necesario utilizar en las primeras iteraciones un factor de amortiguamiento (95). Debe notarse que aún con funciones RHF inestables no-singlete pero estables singlete -como el caso de las discutidas aquí- es factor de amortiguamiento no es necesario si se está iterando sobre la $2M$ singlete, ya que en estos casos es ${}^1/A - {}^1/B > 0$ (estable singlete). Los acoplamientos calculados ya sea con la $2M$ singlete o triplete en el proceso iterativo, difieren típicamente en menos del 1% y por lo tanto, sólo se presentan los valores obtenidos con la $2M$ singlete.

Las componentes σ y τ de los acoplamientos se calcularon en base a la misma idea discutida en 3-7 para el caso RPA, una vez que se alcanzó la convergencia SPPA. En nuestro caso para calcular la J_{σ} debemos eliminar los canales τ de transmisión del propagador SPPA, en lugar de hacerlo del propagador RPA. Este objetivo puede lograrse eliminando, dentro del PP, las transiciones entre estos orbitales τ . El cálculo SPPA se detuvo cuando el error cuadrático medio entre la $2M$ singlete de dos iteraciones sucesivas es menor que 10^{-5} . Este requerimiento se consigue generalmente después de seis o siete iteraciones.

4-4b. Resultados obtenidos

En la Tabla 4-1, se muestran los resultados obtenidos en las aproximaciones RPA y SPPA para las moléculas de acetileno y etileno con funciones RHF de capa cerrada INDO/S. Se descomponen todos los acoplamientos H-H y C-H en sus componentes de transmisión σ y τ . Estos resultados se comparan con los valores obtenidos con el método INDO. La presencia de una inestabilidad no-singlete en el etileno y una quasi inestabilidad también no singlete en el acetileno, puede verificarse con los valores obtenidos para el autovalor mínimo de la matriz de estabilidad ${}^3/A - {}^3/B$. Estas características de inestabilidad se manifiestan en la componente τ calculada a nivel RPA de la siguiente manera; siendo la función de onda INDO/S del acetileno quasi inestable no-singlete, la regla de alternancia de los signos (140) sigue siendo válida, ya que el acoplamiento τ resulta positivo (negativo) para un número impar (par) de ligaduras entre los núcleos interactuan-

Tabla 4-1: Componentes de transmisión σ y π , acoplamiento total y autovalor mínimo de la matriz de inestabilidad no-singlete, en las moléculas de acetileno y etileno.

Type of coupling	Method:		TDHF-INDO/S		SPPA-INDO/S		CHF-INDO		Exp. ^a	
	Total	Total	Total	σ	Total	Total				
$^1J(\text{CH})$	367.24	215.29	151.95	208.14	200.56	7.59	232.65	226.93	5.72	249.0
$^2J(\text{CH})$	-136.08	15.87	-151.95	5.45	13.04	-7.59	2.52	8.24	-5.72	49.3
$^3J(\text{HH})$	46.05	10.55	35.50	10.33	8.49	1.84	10.99	9.36	1.63	9.6
λ	0.01			0.16			0.26			
N^b	10.54			10.08			10.08			10
				ethylene						
$^1J(\text{CH})$	113.08	141.99	-28.91	134.68	130.32	4.36	156.71	152.35	4.36	156.2
$^2J(\text{CH})$	29.81	0.90	28.91	-3.69	0.67	-4.36	-11.58	-7.22	-4.36	-2.4
$^{\text{gem}}J(\text{HH})$	12.71	5.75	6.97	3.46	4.51	-1.06	3.24	4.51	-1.27	2.3
$^{\text{cis}}J(\text{HH})$	-7.77	-0.80	-6.97	0.59	-0.47	1.06	9.31	8.04	1.27	11.5
$^{\text{trans}}J(\text{HH})$	0.87	7.84	-6.97	7.55	6.50	1.06	25.15	23.88	1.27	19.1
λ	-0.02			0.12			0.16			
N	12.17			12.06			12.08			12

^a Ref. (23) ^b Número de electrones calculado según la ecuación (4-84). ^c Todos los valores en Hz.

tes , pero el valor absoluto resulta extremadamente grande. Por otro lado, debido a la presencia de una inestabilidad en la función de onda INDO/S del etileno, aparece una inversión en la regla de alternancia de signos para esta molécula. Cuando todos estos valores se calculan en la aproximación SPPA, los efectos más interesantes que se verifican en la Tabla 4-1 son; en el acetileno los valores absolutos de las componentes π de transmisión se reducen drásticamente, resultando mucho más parecidos a los que se obtienen dentro del método INDO. La regla de los signos sigue siendo válida y el autovalor más pequeño de ${}^3A - {}^3B$ aumenta considerablemente. Por el otro lado, en el etileno los valores absolutos de las componentes π también decrecen notablemente. Es interesante notar que todos los signos de estas componentes resultan invertidos para dar la regla de alternancia correcta. Asimismo, el autovalor negativo de ${}^3A - {}^3B$ se convierte en positivo.

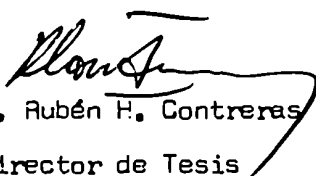
Dentro del método SPPA aparece también un pequeño decrecimiento de todos los módulos de las componentes σ , pero que son de mucha menor cuantía en comparación con los correspondientes a las componentes π . Debido a que las inestabilidades presentes se originan en el sistema π de electrones, este comportamiento disímil entre las componentes σ y π demuestra la importancia de considerar efectos de correlación más allá del nivel RPA cuando la función de onda presenta una inestabilidad no-singlete. El comportamiento distinto en RPA y SPPA de estas componentes estables e inestables se refleja también en el aumento del autovalor más pequeño de la matriz ${}^3A - {}^3B$, que a nivel RPA en las dos moléculas tratadas aquí, se encuentra relacionado con la diferencia de energía orbital $\epsilon(\pi^*) - \epsilon(\pi)$ del sistema π de electrones. Sin embargo, esto no es suficiente para asignar estabilidad al estado SPPA, ya que el proceso iterativo utilizado no permite garantizar que el estado resultante sea estacionario, ni que valga el mismo tipo de consideraciones de estabilidad ya que obviamente el estado SPPA no es del tipo $|HF\rangle$. De hecho ha sido demostrado que el estado consistente con las aproximaciones RPA y SPPA (del tipo (4-02)), en el sentido que satisface la "killing condition"

$$Q_m |SPPA\rangle = 0 \quad (4-93)$$

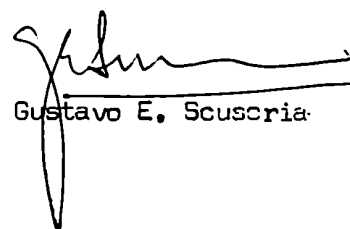
es necesariamente de la forma de un ASP ("Antisymmetrized Geminal Power") (142); esto es un producto antisimetrizado del mismo geminal -función de dos partículas que incluye correlación para el par- y que corresponde a la proyección al espacio de N partículas

de la función de Bardeen-Cooper-Schrieffer utilizada en superconductividad (143). De acuerdo con los resultados expuestos en la Tabla 4-1 el estado SPPA está mejor N-representado que el RPA. En general, las reglas de adición y las restricciones internas del tipo (4-88) se cumplen mejor en SPPA que en RPA. Existen también en la bibliografía otros métodos que aunque en un contexto diferente (144,145), resultan equivalentes a la aproximación SPPA.

Los resultados aquí obtenidos nos permiten inferir que el método SPPA (y probablemente la función de onda AGP vinculada (146,147)) es el marco adecuado para el cálculo de propiedades de segundo orden, y en especial, de constantes de acoplamiento de spin nuclear, cuando el estado de HF de capa cerrada es inestable no-singlete y, en consecuencia los métodos tradicionales de cálculo RPA, CHF, FP ó SCP carecen de significado físico.



Dr. Rubén H. Contreras
Director de Tesis



Gustavo E. Scuscia

REFERENCIAS

1. J. W. Emsley, J. Feeney y L.H. Sutcliffe; High Resolution NMR Spectroscopy, Pergamon, Oxford, 1965.
2. J.A. Pople, W.S. Schneider y H.J. Bernstein; High Resolution NMR Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1959.
3. R. W.Redington y W. H. Berninger; Physics Today 34 (8), 36 (1981)
4. I. L. Pykett; Scientific American 246 (5), 54 (1982)
5. R. G. Schulman; Scientific American 248 (1), 76 (1983)
6. J. Kowalewski, Prog. NMR Spectrosc. 11, 1 (1977)
7. M. Barfield y B. Chakrabarti, Chem. Rev. 69, 757 (1969)
8. J. N. Murrell, Prog. NMR Spectrosc. 6, 1 (1971)
9. J. Hilton y L. H. Sutcliffe, Prog. NMR Spectrosc. 10, 27 (1975)
10. J. Kowalewski, B. Roos, P. Siegbahn y R. Vestin; Chem. Phys. 3, 70 (1974)
11. H. Fukui, A. Sanyoshi y K. Miura; J. Chem. Phys. 69, 943 (1978)
12. N. F. Ramsay, Phys. Rev. 91, 303 (1953)
13. J. Kowalewski, A. Laaksonen, B. Roos y P. Siegbahn, J. Chem. Phys. 71, 2896 (1979)
14. M. F. Guest, V. R. Saunders y R. E. Overill; Mol. Phys. 35, 427 (1978)
15. A. Laaksonen, J. Kowalewski y P. Siegbahn; Chem. Phys. Lett. 69, 109 (1980)
16. M. F. Guest y R. E. Overill; Chem. Phys. Lett. 73, 612 (1980)
17. J. Kowalewski, A. Laaksonen y V. R. Saunders; J. Chem. Phys. 74, 2412 (1981)
18. A. Laaksonen, y J. Kowalewski; J. Am. Chem. Soc. 103, 5277 (1981)
19. J. A. Pople, J. W. McIver y N. S. Ostlund; Chem. Phys. Lett. 1, 455 (1967)
20. J. A. Pople, J. W. McIver y N. S. Ostlund; J. Chem. Phys. 49, 2960 (1968); 49, 2965(1968)
21. P. Lazzeretti; J. Chem. Phys. 71, 2514 (1979)
22. A. H. Cowley y W. D. White; J. Am. Chem. Soc. 91, 1913 (1969); 91, 1917 (1969)
23. J. A. Pople y D. L. Beveridge; Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York, 1970.
24. M. J. S. Dewar; The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1969.
25. P-O. Löwdin; Adv. Chem. Phys. 14, 283 (1969)
26. K. Thomsen y P. Swanström; Mol. Phys. 25, 735 (1973)

27. H. Nakatsuji; J. Chem. Phys. 61, 3728 (1974)
28. G. Baym; Lectures on Quantum Mechanics
29. A. C. Ulizzard y D. P. Santry; J. Chem. Phys. 55, 950 (1971); 59, 4714E (1973)
30. R. Ditchfield y L. Snyder; J. Chem. Phys. 56, 5823 (1972)
31. A. D. McLachlan y M. A. Ball; Rev. Mod. Phys. 36, 844 (1964)
32. A. M. Green; Rept. Progr. Phys. 28, 113 (1965)
33. A. D. C. Towl y K. Schaumburg; Mol. Phys. 22, 49 (1971)
34. A. Tarpø, H. Bildsøe y K. Schaumburg; Acta Chem. Scand. A31, 6 (1977)
35. R. C. Bingham, M. J. S. Dewar y D. M. Lo; J. Am. Chem. Soc. 97, 1285 (1975)
36. M. J. S. Dewar, D. Landman, S. H. Suck y P. K. Weiner; J. Am. Chem. Soc. 99, 3951 (1977)
37. R. H. Contreras, A. R. Engelmann, G. E. Scuseria y J. C. Facelli; Org. Magn. Reson. 13, 137 (1980)
38. G. E. Scuseria y R. H. Contreras; Anales Asoc. Quím. Argentina 70, 491 (1982)
39. R. J. Boyd y M. A. Whitehead; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1, 78 (1972)
40. J. Del Bene y H. H. Jaffé; J. Chem. Phys. 48, 1607 (1968); 48, 4050 (1968); 49, 221 (1968); 50, 563 (1969); 50, 1126 (1969).
41. R. L. Ellis, G. Kuehnlenz y H. H. Jaffé; Theoret. Chim. Acta 26, 131 (1972)
42. M. Rajzmann y G. Pouzard; Theoret. Chim. Acta 32, 135 (1973)
43. K. Krogh-Jespersen y M. Ratner; J. Chem. Phys. 65, 1305 (1976)
44. M. G. Zerner y J. E. Ridley; Theoret. Chim. Acta 42, 223 (1976)
45. K. Krogh-Jespersen y M. Ratner; Theoret. Chim. Acta 47, 283 (1978)
46. M. J. S. Dewar y W. Thiel; J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977); 99, 4907 (1977)
47. M. J. S. Dewar y H. S. Rzepa; J. Am. Chem. Soc. 100, 58 (1978)
48. R. Ditchfield, W. J. Hehre y J. A. Pople; J. Chem. Phys. 54, 724 (1971)
49. M. Jallali-Heravi y G. A. Webb; Org. Magn. Reson. 11, 34 (1978); 11, 524 (1978)
50. M. Jallali-Heravi y G. A. Webb; J. Magn. Reson. 32, 429 (1978)
51. G. A. Webb y M. Jallali-Heravi; Org. Magn. Reson. 12, 174 (1979)
52. QCPE, Universidad de Indiana, USA, programa N° 141
53. QCPE, Universidad de Indiana, USA, programa N° 353, 1978
54. G. E. Scuseria y R. H. Contreras; Theoret. Chim. Acta 59, 437 (1981)
55. G. E. Scuseria, A. R. Engelmann y R. H. Contreras; Theoret. Chim. Acta 61, 49 (1982)
56. J. Cizek y J. Paldus; J. Chem. Phys. 47, 3976 (1967); 52, 2919 (1970); 53, 321 (1970); 54, 2293 (1971).

57. J. Paldus y J. Cizek; Phys. Rev. A2, 2268 (1970); A8, 640 (1973)
58. W. G. Laidlaw; Int. J. Quantum Chem. 2, 87 (1973)
59. G. Chambaud, B. Levy y P. Millie; Theoret. Chim. Acta 48, 103 (1978)
60. M. Benard y J. Paldus; J. Chem. Phys. 72, 6546 (1980)
61. P.-O. Löwdin, J. L. Calais y J. M. Galazans; Int. J. Quantum Chem. 20, 1201 (1981)
62. P. Karadakov y O. Castaño; Int. J. Quantum Chem. 22, 1033 (1982)
63. A. R. Engelmann, R. H. Contreras y J. C. Facelli; Theoret. Chim. Acta 59, 17 (1981)
64. A. R. Engelmann y R. H. Contreras; Quantum Chem. Program Exchange Bull. 2, 14 (1982)
65. D. G. Kowalewski, R. H. Contreras, A. R. Engelmann, J. C. Facelli y J. C. Durán; Org. Magn. Reson. 17, 199 (1981)
66. A. R. Engelmann, G. E. Scuseria y R. H. Contreras; J. Magn. Reson. 50, 21 (1982)
67. A. R. Engelmann y R. H. Contreras; Int. J. Quantum Chem. (en prensa)
68. G. E. Scuseria, J. C. Facelli, R. H. Contreras y A. R. Engelmann; Chem. Phys. Lett. (en prensa)
69. Gy. Gzanak, H. S. Taylor y R. Yaris; Adv. At. and Mol. Phys. 2, 287 (1971)
70. J. Paldus y J. Cizek; J. Chem. Phys. 60, 149 (1974)
71. J. Linderberg y Y. Ohrn; Propagators in Quantum Chemistry, Academic Press, New York, 1975
72. P. Jørgensen; Ann. Review Phys. Chem. 26, 359 (1975)
73. J. Oddershede, Adv. Quantum Chem. 11, 275 (1978)
74. P. Jørgensen y J. Simons; Second Quantization-based methods in Quantum Chemistry, Academic Press, New York, 1981
75. T. C. Graves y M. Karplus; J. Chem. Phys. 50, 3649 (1969)
76. R. J. Bartlett y D. M. Silver; Int. J. Quantum Chem. Symp. 9, 183 (1975)
77. K. McDowell; Int. J. Quantum Chem. 19, 271 (1981)
78. S. Wilson; Specialist Periodical Reports, Theoret. Chem. 4, 1 (1981) (ed. Thomson)
79. R. J. Bartlett, Ann. Rev. Phys. Chem. 32, 359 (1981)
80. J. Linderberg, P. Jørgensen, J. Oddershede y M. Ratner, J. Chem. Phys. 56, 6213 (1972)
81. P. Jørgensen y J. Oddershede, J. Chem. Phys. 57, 277 (1972)
82. P. Jørgensen y J. Oddershede, J. Chem. Phys. 61, 710 (1974)
83. P. Jørgensen y J. Linderberg; Int. J. Quantum Chem. 4, 587 (1970)
84. P. Jørgensen; J. Chem. Phys. 57, 4884 (1972)
85. P.-O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1474 (1955); 97, 1490 (1955); 97, 1510 (1955)

114. L. Asbrinck, C. Fridh y E. Lindholm; Chem. Phys. Lett. 52, 63 (1977)
115. T. A. Halgren y W. N. Lipscomb; J. Chem. Phys. 58, 1569 (1973)
116. QCPE, Universidad de Indiana, USA, programa N° 338
117. P-O. Löwdin; J. Appl. Phys. Suppl. 33, 251 (1962)
118. R. F. Prat; Localization and Delocalization in Quantum Chemistry, volumen 1, p. 131
119. P-O. Löwdin, Rev. Mod. Phys. 35, 496 (1963)
120. J. M. McKelvey y G. Berthier; Chem. Phys. Lett. 41, 476 (1976)
121. P-O. Löwdin, Rev. Mod. Phys. 34, 520 (1962)
122. W. A. Goddard III y R. C. Ladner; J. Am. Chem. Soc. 93, 6750 (1971)
123. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960)
124. J. E. Harriman; Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance, Academic Press New York, 1978.
125. D. H. Kobe, Am. J. Phys. 34, 1150 (1966)
126. G. E. Scuseria; EL uso de propagadores para el cálculo de constantes de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear, Grupo de Física Molecular Teórica, DF FCEN USA, Informe Interno, 1982.
127. J. Snygg; Am. J. Phys. 50, 906 (1982)
128. J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, J. Wiley & Sons, New York, 1975
129. R. D. Mattuck; A Guide to Feymann Diagrams in the Many-Body Problem, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1976.
130. S. F. Abdulnur, J. Linderberg, Y. Ohrn y P. W. Thulstrup; Phys. Rev. A6, 889 (1972); P. Jørgensen y Y. Ohrn, Phys. Rev. A8, 112 (1973)
131. B. T. Pickup y G. Goscinski; Mol. Phys. 26, 1013 (1973)
132. P-O. Löwdin, Int. J. Quantum Chem. Symp. 16, 485 (1982)
133. E. Dalgaard; Int. J. Quantum Chem. 15, 169 (1979)
134. P-O. Löwdin, J. Mol. Spectr. 10, 12 (1963); 13, 326 (1964); 14, 112 (1964); 14, 119 (1964); 14, 131(1964); J. Math. Phys. 3, 969 (1962); 3, 1171 (1962); 6, 1341 (1965); Phys. Rev. 133, A357 (1965); J. Chem. Phys. 43, 51 (1965); Int. J. Quantum Chem. 2, 867 (1968); 5, 688 (1971).
135. B. H. Brandow; Rev. Mod. Phys. 39, 771 (1967)
136. P. Archirel y C. Barbier; J. Chim. Phys. 75, 1003 (1978)
137. V. N. Fadееva; Computational Methods of Linear Algebra, Dover, New York, 1959.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi especial agradecimiento a Rubén Contreras, mi director de tesis, tanto por sus cualidades humanas y científicas como también por su constante estímulo y dedicación a este trabajo.

A Alejandro Engelmann y Mario Natiello, con quienes compartí interminables discusiones sobre la gran mayoría de los contenidos de este trabajo. Asimismo deseo agradecerle a ambos todos los aportes que hicieron al mismo.

A todos los integrantes del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, a quienes agradezco especialmente, por haber puesto la infraestructura de dicho Laboratorio a mi disposición.

A los centros de cómputos SICAD (Fuerza Aérea Argentina), IBM y DISCAD (Armada Argentina) y especialmente al Dr. Daniel Bruno por las facilidades obtenidas vía SENID.

A las autoridades de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Buenos Aires por los cuatro años de beca que me permitieron sustentarme económicamente durante el desarrollo de este trabajo.

Finalmente, un especial agradecimiento a mi mujer Ana por su colaboración en el tipo de estas hojas, su constante estímulo y reconocimiento, y su infinita paciencia de estos últimos meses.

Buenos Aires, 29 de Abril de 1968

86. J. Oddershede, P. Jørgensen y N. H. F. Beebe; J. Chem. Phys. 63, 2996 (1975)
87. J. Oddershede y N. Elander; J. Chem. Phys. 65, 3495 (1976)
88. J. Oddershede, P. Jørgensen y N. H. F. Beebe, Int. J. Quantum Chem. 12, 655(1977)
89. J. Oddershede, P. Jørgensen y N. H. F. Beebe, J. Phys. B 11, 1 (1978)
90. P. Jørgensen, J. Oddershede y N. H. F. Beebe, J. Chem. Phys. 68, 2527 (1978)
91. P. Jørgensen, J. Oddershede, P. Albertsen y N. H. F. Beebe; J. Chem. Phys. 68, 2533(1978)
92. J. Oddershede, P. Jørgensen y N. H. F. Beebe; Chem. Phys. 25, 451 (1977)
93. J. Oddershede y P. Jørgensen; J. Chem. Phys. 65, 1541 (1977)
94. P. Jørgensen, J. Oddershede y M. Ratner; Chem. Phys. Lett. 32, 111 (1975)
95. G. E. Scuseria y R. H. Contreras; Chem. Phys. Lett. 93, 425 (1982)
96. M. Born y R. J. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927)
97. J. C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929); 36, 210 (1930)
98. V. Fock, Z. Physik 61, 126 (1930)
99. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89 (1928)
100. P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 376 (1930); 27, 240 (1931)
101. P.-O. Löwdin; On the Axioms of Quantum Theory formulated as a Trace Algebra, Uppsala University, Quantum Chemistry Group, Technical Note 605.
102. P.-O. Löwdin, Molecular Structure Calculations, Uppsala University, Quantum Chemistry Group, Technical Note 493.
103. B. Weiner y O. Goscinski; Phys. Rev. A22, 2374 (1960)
104. H. Kummer; J. Math. Phys. 8, 2063 (1967); 11, 449 (1970)
105. A. J. Coleman; Rev. Mod. Phys. 35, 666 (1963)
106. A. J. Coleman; J. Math. Phys. 6, 1426 (1965); Can. J. Phys. 45, 1271 (1967); J. Math. Phys. 13, 214 (1972); Int. J. Quantum Chem. 13, 67 (1978).
107. T. Konpman, Physica 1, 104 (1933)
108. L. Brillouin, Actualité Sci. et Ind. 71 (1933); 159 (1934)
G. Møller y M. S. Plesset, Phys. Rev. 46, 618 (1934)
109. W. J. Hehre, R. F. Stewart y J. A. Pople; J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969)
110. T. H. Dunning; J. Chem. Phys. 53, 2323 (1970)
111. W. J. Hehre, R. Ditchfield y J. A. Pople; J. Chem. Phys. 56, 2257 (1972)
112. E. Clementi y D. L. Raimondi; J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963)
113. C. C. J. Roothaan; Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951)
G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. (London) Ser A 202, 336 (1950); 205, 541 (1951)

138. J. C. Facelli y R. H. Contreras; J. Chem. Phys. 77, 1076 (1982)
139. J. A. Pople y M. Gordon; J. Am. Chem. Soc. 89, 4523 (1967)
140. M. Barfield y B. Chakrabarti, Chem. Rev. 69, 757 (1969)
141. W. S. Lee y J. M. Schulman J. Am. Chem. Soc. 102, 5184 (1980)
142. J. Linderberg y Y. Ohrn; Int. J. Quantum Chem. 12, 161 (1977); 15, 343 (1979)
143. O. Goscinski; Int. J. Quantum Chem. Symp. 16, 591 (1982)
144. D. J. Rowe; Rev. Mod. Phys. 40, 153 (1968)
145. A. C. Lasaga y M. Karplus; Phys. Rev. A16, 807 (1977)
146. J. V. Ortiz, B. Weiner y Y. Ohrn; Int. J. Quantum Chem. Symp. 15, 113 (1981)
147. E. Sangfelt, O. Goscinski, N. Elander, y H. Kurtz; Int. J. Quantum Chem. Symp. 15, 133 (1981).