

## Tesis de Posgrado

# Estudio sobre aproximaciones racionales al problema de la función de Green en sistemas de muchas partículas

Cavasotto, Claudio Norberto

1999

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Cavasotto, Claudio Norberto. (1999). Estudio sobre aproximaciones racionales al problema de la función de Green en sistemas de muchas partículas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_3171\\_Cavasotto.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3171_Cavasotto.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Cavasotto, Claudio Norberto. "Estudio sobre aproximaciones racionales al problema de la función de Green en sistemas de muchas partículas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1999.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_3171\\_Cavasotto.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3171_Cavasotto.pdf)

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**Departamento de Física**

**Estudio sobre Aproximaciones Racionales al  
Problema de la Función de Green en  
Sistemas de Muchas Partículas**

**Claudio Norberto Cavasotto**

**Director de Tesis: *Dr. Horacio Grinberg***

**Septiembre 1999**

*Tesis presentada para optar por el título de Doctor en Ciencias Físicas*

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

Septiembre 1999

**Tema:** Estudio sobre Aproximaciones Racionales al Problema de la Función de Green en Sistemas de Muchas Partículas

**Tesista:** Claudio Norberto Cavasotto

**Director de Tesis:** Dr. Horacio Grinberg

**Consejero de Estudios:** Dra. Marta B. Ferraro

**Tesista**



**Director de Tesis**



# Estudio sobre Aproximaciones Racionales al Problema de la Función de Green en Sistemas de Muchas Partículas

Septiembre 1999

## Resumen

Las correcciones de primer, segundo y tercer orden a la autoenergía del propagador partícula-agujero se calcularon, tanto a partir de la ecuación de Dyson utilizando el formalismo del superoperador, como en el marco de una formulación Liouvillian. El cálculo a primer orden con el primer método se hizo para un sistema descrito por un operador grand canónico de Hartree Fock, permitiendo de esta manera su aplicación a sistemas a  $T \neq 0$ . En los otros cálculos se utilizó un estado de referencia puro de Hartree-Fock. En estas formulaciones el orden perturbativo se identifica fácilmente como potencias del potencial residual. En todos los casos se compararon los resultados con los obtenidos por el método perturbativo y diagramático y se discutió la forma de incorporar correcciones que den cuenta de efectos colectivos. Se presenta también un nuevo método para el desarrollo de la matriz inversa como suma finita de términos, derivándose las ecuaciones generales correspondientes. Este desarrollo aplicado a la función de Green permitió interpretar cada término de la expansión como una contribución a la propagación de la interacción por diferentes caminos de transmisión y da cuenta en forma directa de efectos colectivos, representando por tanto un aproximante racional a la autoenergía del propagador de polarización. Con este método de la expansión finita se efectuó también un análisis cuantitativo del propagador de polarización en la molécula de agua.

**Palabras Clave:** Función de Green; Propagador de Polarización; Autoenergías; Espacio de Liouville; Ecuación de Dyson; Energías de Excitación.

# Rational Approximations to the Green Function Problem in Many Body Systems

September 1999

## Abstract

First, second and third order corrections to the particle-hole polarization propagator self-energies are derived both from the Dyson equation in the scenario of the superoperator algebra and from Liouville-space based methods. First order analysis with former method was performed using a grand canonical Hartree-Fock ensemble, allowing its application to systems at  $T \neq 0$ , and in the other cases, a Hartree-Fock reference state was used. The perturbative order is easily identified as powers of the residual potential. These results were compared to those obtained with the perturbative and diagrammatic methods and alternative formulations to include collective motion effects were considered. A new method to expand the inverse matrix as a sum of finite terms is also introduced, obtaining the corresponding general equations. This method applied to the Green function analysis allowed to consider each term of the expansion as a contribution to the propagation of interaction through different transmission paths, taking into account in a direct way collective motion effects, and thus representing a rational approximation to the polarization propagator self-energy. This finite expansion method was applied also to perform a quantitative analysis of the polarization propagator in the water molecule.

**Keywords:** Green Function; Polarization Propagator; Self-energies; Liouville-space; Dyson Equation; Excitation Energies.

A Dios mi Señor, a Jesucristo mi Rey  
a la Virgen, mi Madre.

A Celia y María Agustina,  
mis amores.  
A mis padres Luis y Beatriz,  
en ofrenda de gratitud.

Al R.P. Roberto Yannuzzi, *MC*  
y al Instituto *Miles Christi*.

## Agradecimientos

Ningún deber antes que el agradecimiento.  
*San Ambrosio*

En primer lugar a mi Director de Tesis, Dr. Horacio Grinberg, especialmente la paciencia que demostró para conmigo a lo largo de todo mi trabajo.

A mi Consejero de Estudios, Dra. Marta Ferraro, por su permanente disponibilidad.

Al Prof. Jens Oddershede, por su estímulo, valiosos aportes y elogios en una parte de este trabajo. También al Prof. Paolo Lazzeretti, cuyo programa SYSMO hemos utilizado.

Al CONICET, cuya Beca me permitió comenzar los trabajos de esta Tesis.

A Cristina y Ricardo, quienes siempre me ayudaron en lo que necesitara, en no pocas ocasiones.

Mi profunda gratitud al P. Roberto y al Instituto *Miles Christi*. De ellos he recibido sólo bienes incontables.

Mi filial gratitud, siempre insuficiente, a mis padres. Quiera Dios que pueda amar a mis hijos como ellos a mí. Mis abuelos, mis tíos, ¡cuántos sacrificios! ¡Cuánto les debo a todos ellos!

Mi enamorado agradecimiento Celia, mi esposa, que con tanto amor y entrega me acompaña, ayuda, anima y consuela, y a nuestra pequeña María Agustina, que ha ensanchado todavía más nuestra felicidad.

Y a Dios, de quien he recibido TODO.

# Índice General

<b>1</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Introducción</b>	<b>11</b>
2.1	Fundamentos . . . . .	12
2.1.1	El método de Hartree-Fock . . . . .	12
2.1.2	El lenguaje de segunda cuantización . . . . .	19
2.1.3	Esquema de partícula independiente a $T \neq 0$ . . . . .	25
2.1.4	Representaciones . . . . .	28
	Representación de Schrödinger . . . . .	28
	Representación de Heisenberg . . . . .	29
	Representación de interacción . . . . .	30
2.2	Teoría de respuesta lineal . . . . .	31
2.3	La función de Green de dos tiempos . . . . .	33
2.3.1	El Propagador Causal . . . . .	33
2.3.2	Representación espectral y Ecuación de Movimiento . . . . .	35
2.3.3	El formalismo del superoperador . . . . .	38
2.3.4	El propagador causal a $T \neq 0$ . . . . .	43
2.3.5	Ecuación de Dyson . . . . .	45
2.3.6	El Propagador electrónico . . . . .	47
2.4	El Propagador de Polarización . . . . .	51
2.4.1	La aproximación RPA . . . . .	52
2.4.2	El esquema perturbativo . . . . .	58
	El PP a orden cero y uno . . . . .	61
	El PP a segundo orden . . . . .	62
	El propagador partícula-agujero . . . . .	66
2.5	Expansión diagramática . . . . .	68
2.5.1	Análisis diagramático . . . . .	71



2.5.2	Efectos colectivos . . . . .	74
<b>3</b>	<b>Autoenergías del propagador partícula-agujero a partir de la ecuación de Dyson</b>	<b>76</b>
<b>4</b>	<b>Aproximantes racionales al propagador de polarización</b>	<b>99</b>
4.1	La matriz inversa como suma finita de términos . . . . .	105
4.1.1	Introducción al problema . . . . .	105
4.1.2	La expansión finita . . . . .	110
4.2	Análisis del término $\Sigma_{qq}$ . . . . .	117
4.3	Análisis del PP para la molécula de agua . . . . .	123
<b>5</b>	<b>Desacoplamiento de la ecuación de movimiento del propagador en el marco del espacio de Liouville</b>	<b>128</b>
5.1	Ecuación de movimiento Liouvilliana del propagador	129
5.2	El propagador de polarización . . . . .	133
5.3	La técnica de desacoplamiento . . . . .	134
5.4	Las autoenergías	135
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>141</b>
<b>A</b>	<b>Apéndice</b>	<b>147</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>148</b>

# Capítulo 1

## Antecedentes

Considerad ahora conjeturas de una época.

Shakespeare, *Enrique V.*

Las funciones de Green (propagadores) y las autoenergías asociadas constituyen una herramienta esencial en estudios de materia condensada, las cuales fueron utilizadas inicialmente en física nuclear (Thouless, 1961a), física del estado sólido (Hedin y Lindqvist, 1969, y refs. allí citadas), mecánica estadística (Kubo, 1959; Zubarev, 1960; Bonch-Bruевич y Tyablikov, 1962; Girardeau, 1983) y teoría de muchos cuerpos en general (Layzer, 1963, y refs. allí citadas).

En física atómica y molecular, el método de propagadores se aplicó inicialmente al estudio de la energía del estado fundamental (Ball y Mc.Lachlan, 1964) e inmediatamente se extendió su estudio a la determinación de diferencias de energías entre estados (tanto en el caso de procesos de excitación como en el cálculo de energías de ionización) y al análisis de propiedades de respuesta.

La posibilidad de calcular propiedades en sistemas extendidos sin necesidad de determinar previamente los autoestados del sistema y sus autoenergías asociadas, unido a la estrecha relación entre el propagador y el operador densidad (Csanak et al., 1971; Coleman, 1963; Löwdin, 1955; Davidson, 1976) convierte a estos objetos en elementos sumamente útiles en distintos campos de la física.

El tipo de propagador a utilizar se determina a partir de la propiedad física que se desea estudiar. En procesos que involucren adición o remoción de una partícula al o del sistema, se considera la función de Green de una partícula o propagador electrónico (Fetter y Walecka, 1971; Linderberg y Öhrn, 1973). En este caso, los polos del propagador son las energías de ionización y afinidades electrónicas del sistema, y

los residuos representan las amplitudes de transición.

Para la determinación de energías de excitación y propiedades de respuesta, se considera el propagador de polarización (Zubarev, 1960; Fetter y Walecka, 1971; Linderberg y Öhrn, 1973; Oddershede y Jørgensen, 1977).

La ecuación de movimiento de la función de Green constituye una jerarquía no lineal de ecuaciones acopladas, para la cual se han propuesto distintas formas de desacoplamiento como la linealización de las ecuaciones (Linderberg y Öhrn, 1975), métodos de expansión diagramática (Cederbaum, 1975; Öhrn y Born, 1981) y aproximaciones geométricas (desacoplamientos que conservan momentos) (Tahir-Kheli y Jarrett, 1969; Tahir-Kheli, 1970; Goscinski y Lukman, 1970; Purvis y Öhrn, 1974; Purvis y Öhrn, 1975; Redmon et al., 1975; Jørgensen y Simons, 1975; Simons, 1976; Öhrn y Born, 1981).

El método de desacoplamiento ADC (Algebraic Diagrammatic Construction) parte de una formulación dependiente del tiempo de la función de Green, a partir de la cual se deriva una expresión aproximada de la misma, que consiste en la suma de ciertos tipos de diagramas (Schirmer, 1982). Este método ha sido utilizado satisfactoriamente en la determinación del espectro de absorción y frecuencias de vibración de distintos sistemas cíclicos de tamaño medio (Trofimov y Schirmer, 1997a; 1997b), así como en moléculas mas pequeñas (Barth y Schirmer, 1985; Schirmer et al., 1995; Trofimov y Schirmer, 1995).

Los propagadores satisfacen la ecuación de Feynman-Dyson (Fetter y Walecka,

1971; Csanak et al., 1971), que expresa la relación entre la función de Green y su autoenergía asociada. Esta ecuación es exacta y contiene todos los efectos de correlación y relajación del sistema, y constituye el punto de partida de varios procedimientos algebraicos para obtener soluciones aproximadas.

El formalismo del superoperador (Goscinski y Lukman, 1970; Pickup y Goscinski, 1973; Löwdin, 1982), utilizado junto con la técnica de proyecciones internas (Löwdin, 1965a) y el particionamiento del conjunto de operadores (Dalgaard, 1979) ha constituido un procedimiento alternativo para desacoplar la jerarquía de ecuaciones del propagador de polarización y obtener, de este modo, una expresión aproximada del mismo (Oddershede y Jørgensen, 1977; Nielsen et al., 1980), siendo este método equivalente al de la ecuación de movimiento (EOM) introducido en el campo de la espectroscopía nuclear como alternativa al método de la función de Green (Rowe, 1968). El álgebra del superoperador, adecuadamente modificada, fue utilizada como herramienta matemática útil en una nueva formulación del método de la EOM, facilitando el análisis diagramático en teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (Dalgaard y Simons, 1977).

El propagador electrónico ha sido extensamente estudiado y aplicado a una gran variedad de problemas (Simons, 1977; Herman et al., 1981; Öhrn y Born, 1981; von Niessen et al., 1984). Entre los desarrollos teóricos sobre el mismo pueden citarse la formulación independiente del tiempo de la función de Green de una partícula basada en el Liouvilliano y su resolvente (Kutzelnigg y Mukherjee, 1989), el método de aproximación diagonal de la autoenergía OVG (Outer Valence Green's function)

(von Niessen et al., 1984), métodos perturbativos (Deleuze y Pickup, 1997), métodos multiconfiguracionales (Golab et al, 1987; Zakrzewski et al., 1996) y otros que introducen diversas variaciones y mejoras de métodos anteriores (Ortiz, 1993; 1996; 1998a; 1998b; 1998c; Ortiz y Zakrzewski, 1996).

Para el propagador de polarización, el método RPA (Random Phase Approximation) o TDHF (Time-Dependente Hartree-Fock) (Thouless, 1961; Rowe, 1968; Jørgensen y Linderberg, 1970; Jørgensen, 1975) constituye uno de los niveles de aproximación más usados en distintas áreas de la física, especialmente debido a su simplicidad y bajo costo computacional, unido al hecho de que proporciona resultados razonablemente exactos para un gran número de sistemas. Para superar las limitaciones del método RPA (cfr. Oddershede et al., 1984), se han desarrollado extensiones autoconsistentes de este método, tanto en el marco de la función de Green (Linderberg y Ratner, 1970; Jørgensen y Oddershede, 1972; Linderberg et al., 1972; Oddershede et al, 1975), como en el de la EOM (Shibuya y Mc. Koy, 1970; Rose et al, 1973; Shibuya et al., 1973).

También se utilizó un estado de referencia multiconfiguracional para el desacoplamiento del propagador de polarización (Yeager y Jørgensen, 1979; Dalgaard, 1980) y se desarrolló un esquema perturbativo del mismo (Oddershede y Jørgensen, 1977; Oddershede, 1978), en el cual el nivel RPA representa la contribución de primer orden del desarrollo diagramático. Una comparación de ambos métodos puede consultarse en Oddershede (1984).

La función de Green, desarrollada consistentemente a segundo orden en el esquema perturbativo citado anteriormente (SOPPA, Second Order Polarization Propagator Approach), utiliza un estado de referencia calculado a segundo orden en teoría de perturbaciones y constituye uno de los métodos más usados para el cálculo de energías de excitación (Nielsen et al., 1980; Packer et al., 1996) y propiedades de respuesta (Oddershede, 1987, y refs. allí citadas; Sauer et al., 1991; 1994; Packer et al., 1994).

Una de las características más importantes del esquema perturbativo del propagador de polarización es poder dar cuenta de algunos efectos colectivos del sistema, a diferencia del propagador partícula-agujero, en el cual dichos efectos aparecen sólo después del tercer orden en la repulsión electrónica.

Aunque sus expresiones formales han sido establecidas (Oddershede y Jørgensen, 1977; Oddershede, 1978), el cálculo del propagador de polarización a tercer orden no ha sido implementado en cálculos hasta el momento.

En algunos sistemas (por ej.  $\text{Li}^-$ , Be, BH,  $\text{CH}^+$ ), en los cuales la serie perturbativa converge lentamente, el método SOPPA resulta insatisfactorio (Geertsen y Oddershede, 1986; Diercksen et al., 1987). Se han propuesto algunas mejoras dentro del esquema SOPPA, tal como por ejemplo, la utilización de los coeficientes de las amplitudes del método de cluster acoplado (Geertsen y Oddershede, 1986; Geertsen et al., 1991; Sauer, 1997), lo cual ha contribuido a mejorar los resultados.

Esto muestra la necesidad de incorporar nuevas correcciones en el cálculo, de

modo que den cuenta de efectos colectivos –fundamentales en sistemas de lenta convergencia– sin que sea necesario efectuar el cálculo completo a un orden superior. Asimismo puede plantearse la cuestión de si el orden perturbativo, definido por la interacción electrónica, es el mejor criterio para seleccionar los términos que forman parte del desarrollo aproximado del propagador de polarización.

Se presentan en este trabajo tres alternativas para obtener expresiones aproximadas del propagador de polarización y su autoenergía asociada.

En el Capítulo 2, se establecen los fundamentos y herramientas para el estudio de la función de Green y se hace una revisión de los métodos de desacoplamiento desarrollados hasta el presente, especialmente el esquema perturbativo y la expansión diagramática.

En el Capítulo 3, a partir de la derivación de la ecuación de Dyson utilizando el formalismo del superoperador, se obtienen explícitamente las correcciones de primer, segundo y tercer orden a la autoenergía del propagador partícula-agujero. En esta formulación el orden perturbativo se identifica fácilmente como potencias del potencial residual. El cálculo a primer orden se hace para un modelo de partícula independiente descrito por un operador grand canónico de Hartree Fock, permitiendo de esta manera su aplicación a sistemas a  $T \neq 0$ . Para la autoenergía a segundo y tercer orden se utiliza un estado de referencia puro de Hartree-Fock. Es importante destacar que, junto a la interpretación usual de partícula independiente del estado de Hartree-Fock, éste puede también incorporar efectos de correlación electrónica conservando su sim-



plicidad formal, a través de un particionamiento no convencional del hamiltoniano de muchos cuerpos (Surján et al., 1998). En todos los casos se comparan los resultados con los que se obtienen por los métodos perturbativo y diagramático y se discute la forma de incorporar correcciones que den cuenta de efectos colectivos.

En el Capítulo 4, se presenta un nuevo método para el desarrollo de la matriz inversa como suma finita de términos, derivándose las ecuaciones generales correspondientes. La matriz original debe satisfacer mínimas condiciones para la validez de esta expansión. Más allá de representar una herramienta de cálculo numérico, este desarrollo aplicado a la función de Green permite interpretar cada término de la expansión como una contribución a la propagación de la interacción por diferentes caminos de transmisión. Este desarrollo da cuenta en forma directa de efectos colectivos, representando por tanto un aproximante racional a la autoenergía del propagador de polarización. Al tratarse de una suma finita, el criterio selectivo para incorporar términos en el desarrollo no está indicado directamente por el orden en el potencial residual, sino por la cantidad de caminos de transmisión que deseen incluirse en el cálculo y, en segundo término, por la extensión de la base de operadores que se incluyan. Es posible en este esquema mejorar sucesivamente las aproximaciones de etapas previas del cálculo sin que sea necesario efectuar un nuevo cálculo completo a un orden dado, ya que los nuevos términos se pueden agregar a los ya existentes, pudiendo ignorar las contribuciones que se suponen despreciables sin que por ello se omitan términos importantes y efectos colectivos. Se aplica esta expansión al análisis de uno de los términos de la autoenergía del propagador partícula-agujero y al análisis

de este propagador en la molécula de agua, interpretando los resultados obtenidos y comparándolos con los que se obtendrían desarrollando la inversa de la matriz en una forma perturbativa convencional.

En el Capítulo 5, se introduce una metodología adecuada en el espacio de Liouville en el marco del formalismo del superoperador para el desacoplamiento de la ecuación de movimiento del propagador de polarización, con el objeto de combinar el método de la función de Green con métodos basados en el espacio de Liouville (Bohicchio y Grinberg, 1998). Se obtienen correcciones a todos los órdenes en las autoenergías asociadas utilizando un estado de referencia de Hartree-Fock. Para ello se introduce también un *ansatz* que permite expresar la función de Green como serie de potencias de la autoenergía, reteniendo en este caso los primeros términos del desarrollo. Este método no requiere el uso de la técnica de proyección interna, y en el desarrollo obtenido los términos se pueden identificar fácilmente de acuerdo al orden de la interacción. Se analizan en detalle las contribuciones de primer y segundo orden, y se las compara con las obtenidas mediante métodos perturbativos, diagramáticos y con las derivadas en el Capítulo 3. Consistente con el particionamiento del hamiltoniano utilizado, en los denominadores de la autoenergía aparece un desplazamiento que puede considerarse como una contribución de efectos colectivos, la cual se analiza de acuerdo a la expansión desarrollada en el Capítulo 4. Para obtener un desarrollo exacto a tercer orden (para el estado de referencia utilizado) es necesario mejorar la aproximación introducida por el *ansatz* mencionado. Asimismo, si bien el método así formulado no da cuenta de efectos colectivos, se discute una manera sencilla de

incorporarlos en la formulación Liouvilliana del propagador.

Finalmente, en el Capítulo 6 se detallan las Conclusiones de este trabajo.

## Capítulo 2

### Introducción

Nel mezzo del cammin di nostra vita  
mi ritrovai per una selva oscura...

Dante. *Divina Commedia*, Inferno, Canto I

## 2.1 Fundamentos

### 2.1.1 El método de Hartree-Fock

La determinación de la distribución electrónica de un sistema de muchas partículas requiere resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo <sup>1</sup>

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (2.1)$$

donde  $H$  es el hamiltoniano del sistema,  $|\psi\rangle$  los correspondientes autoestados (función de las coordenadas electrónicas y nucleares) y  $E$  la autoenergía asociada al estado  $|\psi\rangle$ .

Resolver en forma exacta la Ec. (2.1) resulta impracticable para la mayoría de los sistemas de interés, razón por la cual es necesario utilizar métodos aproximados para su resolución.

Uno de los métodos comúnmente utilizados para obtener soluciones aproximadas a la Ec. (2.1) es el principio variacional (Szabo y Ostlund, 1989; Cohen-Tannoudji et al., 1977), el cual establece que el valor medio del hamiltoniano respecto de una función de onda normalizada  $|\psi(\alpha)\rangle$  que depende de un conjunto de parámetros simbolizados por  $\alpha$ , es una cota superior a la energía del estado fundamental:

$$E = \langle \psi(\alpha) | H | \psi(\alpha) \rangle \geq E_0, \quad (2.2)$$

---

<sup>1</sup> Los operadores se representarán con letras tipo "sans serif" a lo largo del texto, salvo aclaración explícita.

donde  $E_0$  representa la energía del estado fundamental del sistema. Dentro del conjunto de todas las funciones  $|\psi(\alpha)\rangle$  posibles, la mejor aproximación al verdadero valor medio del estado fundamental será aquella que satisfaga la condición

$$\delta E(\alpha) = 0 , \quad (2.3)$$

donde las variaciones se efectúan respecto al conjunto de parámetros  $\alpha$ .

El método de Hartree-Fock (Hartree, 1928; Slater, 1930; Fock, 1930) se basa en las consideraciones anteriores, haciendo previamente dos suposiciones:

- + Aproximación de Born-Oppenheimer (Born y Oppenheimer, 1927), que consiste en suponer a los núcleos en posiciones fijas en el espacio. Esta consideración se basa en el hecho de que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones, y por lo tanto se desprecia el movimiento relativo de los núcleos respecto del centro de masa del sistema.
- + Descripción del estado electrónico del sistema mediante un único determinante de Slater

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = (N!)^{-1/2} \det|\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2)\dots\psi_N(\mathbf{x}_N)| \quad (2.4)$$

donde  $N$  es el número de electrones del sistema y las  $\psi_i(\mathbf{x}_i)$  son funciones de una partícula que dependen de las coordenadas espaciales y del spin de la  $i$ -ésima partícula.

La aproximación implícita en la segunda suposición reside en que la solución más general para un problema de  $N$  electrones es una combinación lineal de determinantes

de Slater. Al describir el estado del sistema por un único determinante, se asume que los electrones se mueven en un campo efectivo promedio  $V^{HF}$ , condición que equivale a suponer un esquema de partícula independiente. La correlación electrónica contenida en el término de dos cuerpos del hamiltoniano está implícitamente incluida en ese campo promedio. De acuerdo a la aproximación de Born-Oppenheimer, el hamiltoniano de un sistema molecular tiene la forma <sup>2</sup>

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i<j} r_{ij}^{-1}, \quad (2.5)$$

donde  $h(i)$  es el operador de un cuerpo del hamiltoniano  $H$ , describiendo la energía cinética y la energía de atracción electrón-núcleo, es decir,

$$h(i) = \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{n=1}^K \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n|}. \quad (2.6)$$

En esta expresión  $K$  es el número de núcleos,  $Z_n$  la carga del núcleo  $n$ ,  $\mathbf{r}_n$  su posición y  $\mathbf{r}_i$  la posición del  $i$ -ésimo electrón.

El valor medio del hamiltoniano (2.5) con respecto a la función unideterminantal (2.4) se puede escribir como

$$E = \sum_i^{\text{occ}} \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\text{occ}} \langle \psi_i \psi_j | | \psi_i \psi_j \rangle, \quad (2.7)$$

donde la sumatoria se extiende a todos los orbitales ocupados (aquellos a partir de los cuales se construye el determinante de Slater (2.4)) y se ha usado la siguiente notación para representar las integrales antisimétricas y de repulsión electrónica:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i \psi_j | | \psi_k \psi_l \rangle &= \langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_l \psi_k \rangle, \\ \langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle &= \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(\mathbf{x}_1) \psi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \end{aligned} \quad (2.8)$$

---

<sup>2</sup>Se usarán unidades atómicas, excepto cuando se indique lo contrario.

que simbolizan los elementos de matrix del potencial repusivo interelectrónico en la base de funciones estado de una partícula. Los orbitales ortonormalizados  $\psi_i$  que satisfacen la condición de mínimo (2.3) de la Ec. (2.7), se obtienen a partir de la ecuación de pseudo autovalores (McWeeny, 1992; Szabo y Ostlund, 1989; Pople y Beveridge, 1970)

$$F|\psi_i\rangle = \varepsilon_i|\psi_i\rangle , \quad (2.9)$$

donde

$$F = \sum_i F_i = h + J - K \quad (2.10)$$

es el operador de un cuerpo llamado operador de Fock, con h definido en la Ec. (2.6)

y

$$\begin{aligned} J &= \sum_i^{\text{occ}} J_i , \\ K &= \sum_i^{\text{occ}} K_i , \end{aligned} \quad (2.11)$$

son respectivamente los operadores de Coulomb e intercambio, definidos por

$$J_i(1)\psi(\mathbf{x}_1) = \left[ \int \psi_i^*(\mathbf{x}_2)\psi_i(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right] \psi(\mathbf{x}_1) , \quad (2.12)$$

$$K_i(1)\psi(\mathbf{x}_1) = \int \psi_i^*(\mathbf{x}_2)\psi_i(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 , \quad (2.13)$$

siendo  $\varepsilon_i$  la energía orbital del estado  $\psi_i$ , expresada por

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{\alpha}^{\text{occ}} \langle i\alpha || i\alpha \rangle . \quad (2.14)$$

$\psi_i$  y  $\varepsilon_i$  son los orbitales y energías orbitales de HF respectivamente. Los elementos de matrix del operador de Fock se escriben como

$$f_{ij} = h_{ij} + \sum_{\alpha}^{\text{occ}} \langle i\alpha || j\alpha \rangle , \quad (2.15)$$



y si  $F$  se expresa en la base de OMs de HF, se verifica a partir de la Ec. (2.15) que

$$\varepsilon_i \delta_{ij} = h_{ij} + \sum_{\alpha}^{\text{occ}} \langle i\alpha || j\alpha \rangle . \quad (2.16)$$

El operador  $K$  es no local, puesto que su efecto sobre  $\psi(\mathbf{x})$  depende del valor de la función no sólo en el punto  $\mathbf{x}$ , sino en todo punto del espacio.

Las ecuaciones (2.9) se conocen como ecuaciones canónicas de Hartree-Fock (HF), las que se resuelven usualmente expresando los orbitales moleculares (OMs) desconocidos  $|\psi_i\rangle$  como combinación lineal de elementos de una base conocida de dimensión  $M > N$ . Del conjunto de orbitales  $|\psi_i\rangle$  obtenidos al resolver estas ecuaciones para un sistema de  $N$  electrones, los  $N$  estados de menor energía, ordenados por las energías orbitales  $\varepsilon_i$  crecientes, forman el estado fundamental unideterminantal de HF y constituyen el conjunto de los OMs ocupados. Los  $M - N$  estados restantes formarán el conjunto de los OMs vacantes o virtuales.

En el caso de OMs ocupados,  $\varepsilon_k$  constituye una primera aproximación a la energía de ionización  $I_k$  necesaria para eliminar un electrón del estado  $|\psi_k\rangle$ . Este teorema, debido a Koopmans (1933), supone que el estado resultante con  $N - 1$  electrones también se describe con un único determinante de Slater, formado por los mismos OMs (salvo el  $|\psi_k\rangle$ ) y se supone, además, que no hay variación en las distancias internucleares como consecuencia del proceso de ionización.

En el caso de OMs virtuales,  $\varepsilon_k$  es una primera aproximación a la afinidad electrónica del sistema (Szabo y Ostlund, 1989).

El operador de Fock para la  $i$ -ésima partícula se puede expresar como

$$F(i) = h(i) + V^{HF}(i) , \quad (2.17)$$

donde

$$V^{HF}(i) = J(i) - K(i) . \quad (2.18)$$

$V^{HF}(i)$  se puede interpretar como el potencial o campo promedio que tiene el  $i$ -ésimo electrón en presencia de los  $N - 1$  electrones remanentes. La condición a priori de describir el sistema por un único determinante de Slater es una consecuencia directa de tratar la interacción electrón-electrón a través de un campo promedio.  $V^{HF}(i)$  depende de todos los electrones presentes en el sistema (es decir, el operador de Fock  $F$  depende de sus autofunciones), y por tanto las ecuaciones de HF deben ser resueltas iterativamente, procedimiento que se conoce con el nombre de campo autoconsistente (SCF, Self Consistent Field).

La energía del sistema, expresada por la Ec. (2.7) tiene una clara interpretación: la primera sumatoria tiene en cuenta la energía cinética y de atracción nuclear de cada electrón, y la segunda, las energías de repulsión coulombiana y de intercambio de cada par de partículas.

Evidentemente, el determinante de HF es autofunción del operador de partícula independiente  $F$ , con autovalor

$$E_{(0)}^{HF} = \sum_i^{occ} \epsilon_i . \quad (2.19)$$

Definiendo una perturbación  $U$  en la forma

$$U = H - F = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i V^{HF}(i), \quad (2.20)$$

es fácil demostrar que

$$E^{HF} = E_{(0)}^{HF} + E_{(1)}^{HF}, \quad (2.21)$$

donde

$$E_{(1)}^{HF} = \langle \psi_{HF} | U | \psi_{HF} \rangle, \quad (2.22)$$

es decir, la energía de HF es correcta a primer orden en teoría de perturbaciones cuando la perturbación  $U$  está definida por la Ec. (2.20).

En la práctica las ecuaciones de HF se resuelven utilizando una base finita de orbitales atómicos (OAs), a través de una combinación lineal apropiada. Este método recibe el nombre de LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Las ecuaciones de HF expresadas de esta forma reciben el nombre de ecuaciones de Roothan (Roothan, 1951; Hall, 1951). Para obtenerlas, se expresan los OMs  $|\psi_k\rangle$  de la Ec. (2.9) como combinación lineal de elementos de otra base conocida, generalmente la base atómica  $\{|\phi_\mu\rangle\}$ , en la forma

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu i} |\phi_{\mu}\rangle. \quad (2.23)$$

Definiendo la matriz de “overlap” (recubrimiento) entre los OAs como

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \quad (2.24)$$

y reemplazando la expresión (2.23) en la Ec. (2.9), se obtienen las ecuaciones de Roothan expresadas en la forma

$$\sum_{\nu} \mathbf{F}_{\mu\nu} \mathbf{C}_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} \mathbf{S}_{\mu\nu} \mathbf{C}_{\nu i} , \quad (2.25)$$

donde  $\mathbf{F}_{\mu\nu}$  es la matriz del operador de Fock en la base atómica definida por

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \mathbf{F} | \phi_{\nu} \rangle . \quad (2.26)$$

La Ec. (2.25) se puede escribir en forma matricial como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (2.27)$$

donde

$$(\mathbf{E})_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij} \quad (2.28)$$

es la matriz de las autoenergías del operador de Fock.

### 2.1.2 El lenguaje de segunda cuantización

En la teoría cuántica de sistemas de muchas partículas un operador arbitrario  $O$  se puede expandir como

$$O = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{O_k}{k!} , \quad (2.29)$$

y si en particular  $O \equiv H$ ,  $O_0$  representa el operador de energía nuclear,  $O_1$  representa la energía cinética,  $O_2$  la interacción coulombiana, etc. En la aproximación de Born-Oppenheimer, el hamiltoniano de un sistema molecular se puede expresar en como

$$H = \sum_{k=1}^N T(\mathbf{x}_k) + \sum_{k<l}^N V(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l) \quad (2.30)$$

donde  $N$  es el número de partículas y  $\mathbf{x}_k$  las coordenadas de la  $k$ -ésima partícula que incluye las variables espaciales  $\mathbf{r}$  y de spin  $\zeta$ :

$$\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \zeta) . \quad (2.31)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n, t) = H(t) \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n, t) , \quad (2.32)$$

con condiciones de contorno apropiadas, se puede expresar primeramente como combinación lineal de productos de funciones ortonormales independientes del tiempo de una partícula  $\psi_{\alpha_k}(\mathbf{x}_k)$ , en la forma

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; t) = \sum_{\alpha'_1, \dots, \alpha'_N} C(\alpha'_1, \dots, \alpha'_N, t) \psi_{\alpha'_1}(\mathbf{x}_1) \dots \psi_{\alpha'_N}(\mathbf{x}_N) . \quad (2.33)$$

donde  $\alpha_k$  ( $k = 1, \dots, N$ ) representa un conjunto completo de números cuánticos. Esta expresión es totalmente general y representa la expansión de la función de onda de muchos cuerpos en función de un conjunto completo de funciones de una partícula. Toda la dependencia temporal está contenida en los coeficientes  $C$ .

Teniendo en cuenta que en un sistema de partículas idénticas la función de onda debe ser totalmente simétrica o antisimétrica, según se trate de bosones o fermiones respectivamente, y que carece de sentido hacer referencia al conjunto de números cuánticos asociados a una partícula determinada, sino que es suficiente especificar cuántas partículas están asociadas al conjunto de números  $\alpha_1$ , cuántas al  $\alpha_2$  y así sucesivamente, parece conveniente expresar la función de onda de muchos cuerpos

sumando sobre los números de ocupación de cada estado. En este espíritu, agrupando convenientemente las sumas en la Ec. (2.33) e incorporando la exigencia de simetrización o antisimetrización,  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; t)$  se puede escribir como

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n, t) = \sum_{\substack{n_1, \dots, n_\infty \\ \sum_i n_i = N}} f(n_1, \dots, n_\infty, t) \phi_{n_1 n_2 \dots n_\infty}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n), \quad (2.34)$$

donde  $\phi_{n_1 n_2 \dots n_\infty}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)$  son funciones totalmente simétricas o antisimétricas, la suma se extiende sobre los números de ocupación (con la restricción  $\sum n_i = N$ ) y los coeficientes  $f(n_1, \dots, n_\infty, t)$  satisfacen una jerarquía de ecuaciones íntegro-diferenciales acopladas (Fetter y Walecka, 1971). En el caso fermiónico los números de ocupación sólo pueden ser 0 o 1, y las funciones  $\phi_{n_1 n_2 \dots n_\infty}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)$  son determinantes de Slater normalizados, que constituyen de esta manera una base ortonormal de funciones de  $N$  partículas independientes del tiempo.

La función estado de la Ec. (2.34) es solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (2.32), cuyo hamiltoniano (Ec. (2.30)) depende del número de partículas del sistema. La ecuación de Schrödinger se puede reformular en el lenguaje de segunda cuantización, donde los operadores no contienen referencia explícita alguna al número de partículas –lo que es especialmente atractivo en el estudio de sistemas abiertos, cuyo número de partículas es variable–, y la función de onda, expresada en función de operadores de creación y destrucción, incorpora directamente la estadística del sistema, evitando escribir la confusa y trabajosa expresión de la función de onda como productos simetrizados o antisimetrizados de funciones de una partícula.

En el caso general de bosones y fermiones, es conveniente introducir la base de estados

$$|n_1 n_2 \dots n_{\infty}\rangle, \quad (2.35)$$

donde  $n_i$  es el número de partículas en el estado  $i$ -ésimo. Estos estados satisfacen las condiciones de ortogonalidad y clausura

$$\langle n'_1 n'_2 \dots n'_{\infty} | n_{\infty} \dots n_2 n_1 \rangle = \delta_{n'_1 n_1} \delta_{n'_2 n_2} \dots \delta_{n'_{\infty} n_{\infty}}, \quad (2.36)$$

$$\sum_{n_1 n_2 \dots n_{\infty}} |n_1 n_2 \dots n_{\infty}\rangle \langle n_{\infty} \dots n_2 n_1| = 1. \quad (2.37)$$

Nótese que la suma en la relación de clausura (Ec. (2.37)) es sobre todos los números de ocupación posibles, sin restricción alguna al número total de partículas. El espacio de Hilbert generado por la base  $|n_1 n_2 \dots n_{\infty}\rangle$  representa el espacio de Fock. Se introducen ahora los operadores de creación y destrucción  $a^\dagger$  y  $a$  respectivamente, que satisfacen las relaciones

$$\begin{aligned} [a_k, a_{k'}^\dagger]_{\pm} &= \delta_{kk'} , \\ [a_k, a_{k'}]_{\pm} &= [a_k^\dagger, a_{k'}^\dagger]_{\pm} = 0 , \end{aligned} \quad (2.38)$$

donde el signo “+” en el conmutador se aplica al caso fermiónico e indica anticonmutación y el signo “-” se aplica al caso bosónico e indica conmutación. Todas las propiedades de estos operadores se deducen de las expresiones anteriores (Schiff, 1968),

por ejemplo

$$\begin{aligned}
a_k^\dagger a_k |n_k\rangle &\equiv n_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle , & (n_k = 0, 1, \dots, \infty) \\
a_k |n_k\rangle &= (n_k)^{1/2} |n_k - 1\rangle , \\
a_k^\dagger |n_k\rangle &= (n_k + 1)^{1/2} |n_k + 1\rangle ,
\end{aligned}
\tag{2.39}$$

donde  $n_k$  es el operador del número de ocupación del orbital  $k$ ; con la restricción impuesta en el número de ocupación para el caso fermiónico, estas expresiones toman la forma

$$\begin{aligned}
a_k^\dagger a_k |n_k\rangle &\equiv n_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle , & (n_k = 0, 1) \\
a_k |0\rangle &= 0 , & a_k |1\rangle = |0\rangle , \\
a_k^\dagger |0\rangle &= |1\rangle , & a_k^\dagger |1\rangle = 0 .
\end{aligned}
\tag{2.40}$$

Si se define para el caso más general

$$|n_1 n_2 \dots n_\infty\rangle = (a_1^\dagger)^{n_1} (a_2^\dagger)^{n_2} \dots (a_\infty^\dagger)^{n_\infty} |0\rangle
\tag{2.41}$$

donde  $|0\rangle$  es el estado de vacío, se obtiene una expresión concreta para el estado  $|n_1 n_2 \dots n_\infty\rangle$  en el espacio de Fock que verifica las condiciones de las Ecs. (2.36) y (2.37). Nótese que la interpretación de la Ec. (2.41) es inmediata: el estado  $|n_1 n_2 \dots n_\infty\rangle$  se genera asociando  $n_1$  partículas al estado 1,  $n_2$  al estado 2, y así sucesivamente. Para el caso fermiónico, todos los  $n_i$  serán 0 ó 1.

Si se considera ahora el estado

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n_1 n_2 \dots n_\infty} f(n_1, \dots, n_\infty, t) |n_1 n_2 \dots n_\infty\rangle ,
\tag{2.42}$$

donde los coeficientes  $f(n_1, n_2, \dots, n_\infty)$  son los mismos que en la Ec. (2.34), dicho estado será solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (Fetter y



Walecka, 1971)

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle , \quad (2.43)$$

si el hamiltoniano  $H$  en el lenguaje de segunda cuantización se escribe como

$$H = \sum_{ij} \langle i | T | j \rangle a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | V | kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k . \quad (2.44)$$

Es importante remarcar que el hamiltoniano se expresa como una sumatoria sobre estados, independientemente del número de partículas del sistema. La Ec. (2.43) con el hamiltoniano dado por (2.44) expresa la ecuación de Schrödinger en el lenguaje de segunda cuantización. Los coeficientes  $f$  en la Ec. (2.42) son los que establecen la conexión entre los formalismos de primera y segunda cuantización.

Para la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo de un sistema de muchas partículas (Ec. (2.32)), existe un conjunto de coeficientes  $f$  con los que se puede reconstruir la solución en el lenguaje de segunda cuantización. Por otro lado, resuelto el problema en segunda cuantización, y obtenido el conjunto de coeficientes  $f$ , se obtiene la solución a la ecuación original en primera cuantización usando la expresión (2.34).

En el lenguaje de segunda cuantización, el operador de Fock  $F$  (Ec. (2.10)) se escribe como

$$F = \sum_{ij} h_{ij} a_i^\dagger a_j + \sum_{ija}^{occ} \langle i\alpha | | j\alpha \rangle a_i^\dagger a_j , \quad (2.45)$$

donde se ha utilizado la expresión de los operadores de Coulomb e intercambio de las Ecs. (2.12) y (2.13) respectivamente.

En la base de orbitales de HF, el operador de Fock se expresa como

$$F = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i . \quad (2.46)$$

Comparando el segundo término del segundo miembro de la Ec. (2.45) con la Ec. (2.17), se obtiene la expresión del potencial promedio  $V^{HF}$ :

$$V^{HF} = \sum_{ija}^{occ} \langle i\alpha || j\alpha \rangle a_i^\dagger a_j . \quad (2.47)$$

Como se indicó anteriormente,  $V^{HF}$  representa el potencial promedio efectivo en el cual se mueve cada electrón, y depende de la posición y spin de los restantes electrones.

### 2.1.3 Esquema de partícula independiente a $T \neq 0$

La aproximación de HF considerada hasta ahora equivale a suponer implícitamente que el sistema se encuentra a temperatura  $T = 0$ , pues el estado electrónico se describe por un estado puro correspondiente a un único determinante de Slater.

Se puede generalizar la aproximación de HF para sistemas de muchas partículas a  $T \neq 0$ , manteniendo el esquema de partícula independiente, pero describiendo al sistema como una mezcla estadística o ensemble de estados representados cada uno por un único determinante de Slater.

El operador densidad grand canónico, en el caso supuesto de electrones no interactuantes, se puede expresar en la base de funciones que diagonalizan el hamiltoniano

en la forma (Abdulnur et al., 1972)

$$\rho = \prod_s [(1 + \lambda_s n_s)/(2 + \lambda_s)] , \quad (2.48)$$

donde

$$\lambda_s = e^{-(\epsilon_s - \mu)/kT} - 1 , \quad (2.49)$$

$\mu$  es el potencial químico,  $T$  es la temperatura,  $k$  la constante de Boltzmann y  $\epsilon_s$  la energía del estado  $s$ .

Teniendo en cuenta que a partir del operador densidad de la Ec. (2.48) el valor medio del operador  $n_s$  está dado por

$$\langle n_s \rangle = \frac{(1 + \lambda_s)}{(2 + \lambda_s)} , \quad (2.50)$$

el mismo operador densidad grand canónico de la Ec. (2.48) se puede expresar como

$$\rho = \prod_s [1 - \langle n_s \rangle + (2\langle n_s \rangle - 1)n_s] , \quad (2.51)$$

donde la descripción del ensemble se hace en función únicamente de los números de ocupación, sin hacer referencia alguna a las variables termodinámicas.

En la base de estados en la cual el hamiltoniano de partícula independiente es diagonal, se verifica fácilmente que

$$\langle a_k^\dagger a_l \rangle = \delta_{kl} \langle n_l \rangle , \quad (2.52)$$

$$\langle a_k^\dagger a_l^\dagger a_m a_n \rangle = (\delta_{kn} \delta_{ml} - \delta_{km} \delta_{nl}) \langle n_k \rangle \langle n_l \rangle . \quad (2.53)$$

En la descripción del sistema de  $N$  electrones mediante el esquema de partícula independiente, se utilizará el operador densidad grand canónico de la Ec. (2.51). En

este esquema, y considerando el caso más general de  $T \neq 0$ , la solución del sistema también se obtiene diagonalizando el operador de Fock cuyos elementos de matriz, expresados en una base arbitraria de funciones de una partícula, se escriben como (Linderberg y Öhrn, 1973)

$$f_{ij} = h_{ij} + \sum_{k,l} \langle ik || jl \rangle \langle a_k^\dagger a_l \rangle . \quad (2.54)$$

Los autoestados de  $F$  representan las funciones de onda de un electrón que forman los determinantes de Slater que definen el ensemble, y se llaman también orbitales de HF. Sus autovalores representan las energías orbitales  $\varepsilon_i$  de HF que se expresan como

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_k \langle ik || ik \rangle \langle n_k \rangle , \quad (2.55)$$

donde se han usado las Ecs. (2.53) y (2.54).

Así, la energía de HF del sistema se puede expresar en la forma

$$E^{HF} = \langle H \rangle = \sum_i h_{ii} \langle n_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \langle ik || ik \rangle \langle n_i \rangle \langle n_k \rangle . \quad (2.56)$$

El potencial de campo promedio  $V^{HF}$  en la base de OMs de HF, se expresa, utilizando las Ecs. (2.53) y (2.54), como

$$V^{HF} = \sum_{i,j,k} \langle ik || jk \rangle \langle n_k \rangle a_i^\dagger a_j . \quad (2.57)$$

En el caso de describir el sistema con un único determinante de Slater,  $\langle n_k \rangle$  toma los valores 0 o 1, según que el OM  $\psi_k$  sea virtual u ocupado respectivamente,

y las expresiones (2.54), (2.55), (2.56) y (2.57) se reducen a las correspondientes al caso  $T = 0$ , (2.15), (2.14), (2.7) y (2.47) respectivamente.

## 2.1.4 Representaciones

### Representación de Schrödinger

En un sistema con hamiltoniano  $H$ , su autoestado  $|\psi_S(t)\rangle$  verifica la ecuación de Schrödinger ( $\hbar = 1$ )

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi_S(t)\rangle = H(t)|\psi_S(t)\rangle , \quad (2.58)$$

y se relaciona con el estado del sistema  $|\psi_S(t_0)\rangle$  a un tiempo  $t_0$ , a través del operador evolución  $U(t, t_0)$  (Cohen-Tannoudji et al., 1977)

$$|\psi_S(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi_S(t_0)\rangle . \quad (2.59)$$

El operador unitario  $U(t, t_0)$  satisface la ecuación de movimiento

$$i\frac{d}{dt}U(t, t_0) = H(t)U(t, t_0) , \quad (2.60)$$

con la condición inicial

$$U(t_0, t_0) = 1 . \quad (2.61)$$

En el caso particular en que  $H$  no dependa explícitamente del tiempo, el operador evolución se expresa como

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)} , \quad (2.62)$$

de modo que la evolución temporal del sistema está completamente contenida en  $|\psi_S(t)\rangle$ .

### Representación de Heisenberg

En esta representación se define el estado del sistema  $|\psi_H\rangle$  como

$$|\psi_H\rangle = U^{-1}(t, t_0)|\psi_S(t)\rangle = U^\dagger(t, t_0)|\psi_S(t)\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle, \quad (2.63)$$

donde se utilizó la unitariedad del operador  $U(t, t_0)$ . El estado del sistema en esta representación es, por lo tanto, independiente del tiempo. Por otra parte, un observable  $A_S$  en la representación de Schrödinger se escribe en la representación de Heisenberg como

$$A_H(t) = U^\dagger(t, t_0)A_S(t)U(t, t_0). \quad (2.64)$$

$A_H$  dependerá del tiempo, aun cuando  $A_S$  no; es decir, en esta representación la evolución temporal está completamente contenida en  $A_H$ . Cuando el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo,

$$A_H(t) = e^{iHt}A_S(t)e^{-iHt}, \quad (2.65)$$

donde se ha supuesto  $t_0 = 0$  por simplicidad.

Si  $A_S$  no depende explícitamente del tiempo,  $A_H(t)$  verifica la ecuación de movimiento expresada por

$$i\frac{\partial}{\partial t}A_H(t) = [A_H(t), H]. \quad (2.66)$$

## Representación de interacción

Consideremos ahora el caso en que el hamiltoniano total del sistema  $H$  se particiona como suma de un término  $H_0$  independiente del tiempo (con un operador evolución asociado  $U_0(t, t_0)$ ) y un término  $V_t$  que depende del tiempo:

$$H(t) = H_0 + V_t \quad (2.67)$$

El estado del sistema en la representación de interacción  $|\psi_I(t)\rangle$  se define como

$$|\psi_I(t)\rangle = e^{iH_0 t} |\psi_S(t)\rangle \quad (2.68)$$

donde se ha considerado  $t_0 = 0$ .

La ecuación de movimiento para  $|\psi_I(t)\rangle$  es (Messiah, 1973; Cohen-Tannoudji et al., 1977)

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_t(t) |\psi_I(t)\rangle \quad (2.69)$$

y donde

$$V_t(t) = e^{iH_0 t} V_t e^{-iH_0 t} \quad (2.70)$$

es el operador  $V_t$  en la representación de interacción. Evidentemente,

$$|\psi_I(0)\rangle = |\psi_S(0)\rangle = |\psi_H\rangle . \quad (2.71)$$

Se demuestra fácilmente, utilizando la Ec. (2.69), que el operador densidad  $\rho_I$  asociado con el estado  $|\psi_I(t)\rangle$ ,

$$\rho_I = |\psi_I(t)\rangle \langle \psi_I(t)| = e^{iH_0 t} |\psi_S(t)\rangle \langle \psi_S(t)| e^{-iH_0 t} , \quad (2.72)$$

satisface la ecuación de movimiento expresada por

$$i \frac{d}{dt} \rho_I(t) = [V_t(t), \rho_I(t)] . \quad (2.73)$$

## 2.2 Teoría de respuesta lineal

Una forma natural de introducir el concepto de función de Green (GF) de dos tiempos es a través del estudio de la respuesta lineal de un sistema atómico o molecular a una perturbación externa dependiente del tiempo. Consideremos un sistema con un hamiltoniano independiente del tiempo  $H_o$ , que incluye términos de uno y dos cuerpos. Interesa calcular la respuesta de este sistema a una perturbación externa dependiente del tiempo, pero espacialmente uniforme  $W(t)$ . La interacción entre esta perturbación y el sistema se describe por  $V_t(\mathbf{r})$ . Se asumirá que  $W(t)$  se anula para  $t = -\infty$ , y por tanto lo mismo ocurrirá con  $V_t(\mathbf{r})$ . El estado fundamental del sistema sin perturbación será

$$H_o |\psi_o\rangle = E_o |\psi_o\rangle . \quad (2.74)$$

Con las hipótesis sobre  $W(t)$  dadas más arriba, y teniendo en cuenta que

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| = |\psi_o\rangle \langle \psi_o| \equiv \rho_o , \quad (2.75)$$

la condición inicial para  $\rho_I$  se escribe como

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \rho_I = e^{iH_o t} |\psi_o\rangle \langle \psi_o| e^{-iH_o t} = \rho_o . \quad (2.76)$$



Integrando la Ec. (2.73) se obtiene:

$$\rho_I(t) = \rho_o - \int_{-\infty}^t [V_I(t'), \rho_I(t')] dt' . \quad (2.77)$$

Esta ecuación se puede resolver en forma iterativa, utilizando  $\rho_o$  como una aproximación de orden cero para  $\rho_I(t')$  en el último término; el valor así calculado de  $\rho_I(t)$  se vuelve a reinsertar en el conmutador y así sucesivamente hasta alcanzar un criterio de convergencia previamente establecido. Si la perturbación es lo suficientemente pequeña como para considerar que

$$\rho_I(t) = \rho_o - \int_{-\infty}^t [V_I(t'), \rho_o] dt' , \quad (2.78)$$

se obtiene la expresión de  $\rho_I$  para el caso de respuesta lineal; en sucesivas iteraciones de la ecuación (2.78) se obtendrán respuestas cuadráticas, etc.

Utilizando las Ecs. (2.70) y (2.72), se obtiene la expresión del operador densidad en función del tiempo en la representación de Schrödinger  $\rho(t)$ :

$$\rho(t) = \rho_o - \int_{-\infty}^t [V_I(t' - t), \rho_o] dt' . \quad (2.79)$$

En este marco de respuesta lineal, el valor medio de un operador P en el estado  $|\psi(t)\rangle$  se puede expresar como

$$\langle \psi | P | \psi \rangle = Tr(\rho P) , \quad (2.80)$$

donde la traza se toma respecto de cualquier base del espacio de los estados. Usando la Ec. (2.79) y teniendo en cuenta la invariancia de la traza bajo permutación cíclica

de operadores, es decir,  $Tr(ABC) = Tr(CAB)$ , se obtiene

$$\langle \psi | P | \psi \rangle = \langle \psi_0 | P | \psi_0 \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle P ; V_{\nu}(t' - t) \rangle \rangle^r dt' , \quad (2.81)$$

donde se introdujo la expresión de la función de Green retardada de dos tiempos o propagador (Zubarev, 1960)

$$\langle \langle P ; Q(t) \rangle \rangle^r = -i\theta(-t) \langle \psi_0 | [P ; Q(t)] | \psi_0 \rangle , \quad (2.82)$$

donde al omitir el argumento en P se entiende  $P = P(0)$  y  $\theta(t)$  es la función de Heaviside definida como

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 1 & \tau > 0 \\ 0 & \tau < 0 \end{cases} \quad (2.83)$$

La Ec. (2.81) muestra que el valor medio de un observable P al tiempo  $t$  es igual al valor medio del mismo en ausencia de perturbación ( $t = -\infty$ ) más una integral que describe la respuesta del sistema a la perturbación externa V. En rigor, el integrando muestra cómo la respuesta se “propaga” en el sistema desde un tiempo  $t'$  hasta  $t$  ( $t' < t$ ); por esta razón, a esta función de Green se la conoce habitualmente como propagador.

## 2.3 La función de Green de dos tiempos

### 2.3.1 El Propagador Causal

A partir de la expresión del propagador retardado (Ec. (2.82)) se puede extender la misma para considerar todo tipo de operadores P y Q (no sólo los que conservan

el número de partículas, como está implícito en el desarrollo de la teoría de respuesta lineal) y definir además otros dos tipos de propagadores de dos tiempos, el propagador avanzado y el causal (Zubarev, 1960; Linderberg y Öhrn, 1973):

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^r = -i\theta(t-t')\langle\psi_o^N|[A(t); B(t')]_{-\eta}|\psi_o^N\rangle, \quad (2.84)$$

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^a = i\theta(t'-t)\langle\psi_o^N|[A(t); B(t')]_{-\eta}|\psi_o^N\rangle, \quad (2.85)$$

$$\begin{aligned} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^c &= -i\theta(t-t')\langle\psi_o^N|A(t)B(t')|\psi_o^N\rangle \\ &\quad - i\eta\theta(t'-t)\langle\psi_o^N|B(t')A(t)|\psi_o^N\rangle, \end{aligned} \quad (2.86)$$

donde los supraíndices “r”, “a” y “c” indican retardado, avanzado y causal respectivamente,  $|\psi_o\rangle$  es el estado fundamental exacto de un sistema de  $N$  electrones con energía  $E_o^N$  y se ha explicitado la dependencia de los dos tiempos  $t$  y  $t'$ ; si A y B son operadores bosónicos (operadores que conservan el número total de partículas del sistema), entonces  $\eta = 1$ . Si son operadores fermiónicos (número impar de operadores de creación y destrucción),  $\eta = -1$ .

De acuerdo a la Ec. (2.70) los operadores  $A(t)$  y  $B(t)$  se escriben en la representación de Heisenberg como

$$A(t) = e^{iH_o t} A e^{-iH_o t}, \quad (2.87)$$

donde se supone que el hamiltoniano exacto del sistema  $H_o$  no depende explícitamente del tiempo y  $A \equiv A(0)$ . En lo sucesivo, se omitirán los supraíndices ya que al referirnos al propagador se entenderá el propagador causal, salvo indicación en contrario. Este último puede expresarse en forma más compacta como

$$\langle\langle A(t); B(t) \rangle\rangle = -i\langle\psi_o^N|T[A(t)B(t)]|\psi_o^N\rangle, \quad (2.88)$$

donde T es el operador cronológico de Wick, definido por

$$T[A(t)B(t')] = \begin{cases} A(t)B(t') & \text{si } t > t' \\ \eta B(t)A(t') & \text{si } t < t' \end{cases} \quad (2.89)$$

Teniendo en cuenta la suposición de que  $H_0$  no depende explícitamente del tiempo, y utilizando la Ec. (2.87), se obtiene la siguiente expresión para el propagador causal:

$$\begin{aligned} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle &= -i\theta(t-t')e^{iE_0(t-t')} \langle \psi_0^N | A e^{-iH_0(t-t')} B | \psi_0^N \rangle \\ &\quad - i\eta\theta(t'-t)e^{iE_0(t'-t)} \langle \psi_0^N | B e^{-iH_0(t'-t)} A | \psi_0^N \rangle, \end{aligned} \quad (2.90)$$

ya que  $|\psi_0^N\rangle$  es autoestado de  $H_0$  con autovalor  $E_0^N$ . Por lo tanto, el propagador, con las condiciones mencionadas anteriormente, sólo depende de la diferencia  $(t-t')$ , y se lo expresa más generalmente como:

$$\begin{aligned} \langle\langle A(t); B \rangle\rangle &= -i\theta(t)e^{iE_0 t} \langle \psi_0^N | A e^{-iH_0 t} B | \psi_0^N \rangle \\ &\quad - i\eta\theta(-t)e^{-iE_0 t} \langle \psi_0^N | B e^{iH_0 t} A | \psi_0^N \rangle. \end{aligned} \quad (2.91)$$

### 2.3.2 Representación espectral y Ecuación de Movimiento

Con el objeto de obtener información adicional acerca del propagador y con el fin de estudiar propiedades que son independientes del tiempo, es conveniente pasar al dominio de la energía, considerando la transformada de Fourier del propagador dependiente del tiempo (Ec. (2.91)), expresada por

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle\langle A(t); B \rangle\rangle_E e^{iEt} e^{-\epsilon|t|}, \quad (2.92)$$

donde el factor de convergencia  $\epsilon$  se introduce a efectos de evitar la integral impropia en  $\pm\infty$ . Luego de efectuada la integral, se toma el límite  $\epsilon \rightarrow 0^+$  (Mattuck, 1967). Se demuestra fácilmente que el propagador en el dominio de la energía se expresa como (Jørgensen y Simons, 1981):

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{m \neq 0} \frac{\langle \psi_0^N | A | \psi_m \rangle \langle \psi_m | B | \psi_0^N \rangle}{E - E_m + E_0^N + i\epsilon} - \eta \frac{\langle \psi_0^N | B | \psi_m \rangle \langle \psi_m | A | \psi_0^N \rangle}{E + E_m - E_0^N - i\epsilon}, \quad (2.93)$$

donde los estados  $|\psi_m\rangle$  son autofunciones del hamiltoniano, sin restricción alguna al número de partículas del sistema, y con la única condición de excluir en la sumatoria el término que corresponde al estado fundamental del sistema de  $N$  partículas. El término con  $m = 0$  en la expresión (2.93) genera una divergencia cuando  $E \rightarrow 0$ , que no tiene interés desde el punto de vista físico; además, la exclusión de este término es equivalente a considerar que cuando  $|t| \rightarrow \infty$ , A y B no están correlacionados (Oddershede et al., 1984). Como se verá más adelante, este término genera diagramas no unidos en la expansión diagramática del propagador de polarización. La expresión (2.93) constituye la representación espectral (i.e., en términos del espectro completo de autofunciones y autoenergías del hamiltoniano) o de Lehmann (Lehmann, 1954) de la transformada de Fourier del propagador.

Los polos del propagador de la Ec. (2.93) son independientes de los operadores A y B, y representan las diferencias de energías de los diferentes estados  $|\psi_m\rangle$  respecto a la energía del estado fundamental. De este modo el propagador provee información sobre las transiciones posibles entre estados estacionarios que resultan de introducir una perturbación arbitraria B -y cuyo efecto se estudia sobre A- sin cálculo previo de los estados excitados.

El método del propagador revela de esta forma todo su potencial, ya que permite, en principio, superar la gran dificultad computacional que en la teoría cuántica de sistemas de muchas partículas constituye el cálculo de pequeñas diferencias de energía a través del cálculo de las energías totales, lo que exige que estas últimas sean muy precisas, para que sus diferencias sean valores confiables. Si fuera posible calcular el propagador en función de la energía en forma indirecta, sin utilizar la expresión (2.93), se obtendrían estas diferencias de energías con sólo detectar los polos. Mas aun, determinando los residuos del propagador, se obtendrían las amplitudes de transición  $\langle \psi_o^N | B | \psi_m \rangle \langle \psi_m | A | \psi_o^N \rangle$ , sin calcular directamente ninguno de los estados involucrados. Como se verá más adelante, en este trabajo se estudian distintas formas de obtener expresiones aproximadas del propagador.

La derivada temporal del propagador en el dominio del tiempo, Ec. (2.91), se puede expresar como

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B \rangle\rangle = \delta(t) \langle \psi_o^N | [A, B]_{-\eta} | \psi_o^N \rangle + \langle\langle [A(t), H]; B \rangle\rangle, \quad (2.94)$$

donde  $A(t)$  satisface la ecuación de movimiento de un operador en la representación de Heisenberg

$$i \frac{d}{dt} A(t) = [A(t), H], \quad (2.95)$$

y la función de Heaviside es la integral de la función  $\delta$  de Dirac

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t') dt'. \quad (2.96)$$

(Cuando no se especifique el tipo de conmutador, se entenderá el conmutador usual).

Tomando ahora la transformada de Fourier en ambos miembros de la Ec. (2.94), se obtiene la ecuación de movimiento del propagador en el dominio de la energía (Linderberg y Öhrn, 1973; Jørgensen y Simons, 1981):

$$E\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \langle\psi_0^N|[A, B]_{-\eta}|\psi_0^N\rangle + \langle\langle A, H; B \rangle\rangle_E . \quad (2.97)$$

La iteración de esta ecuación constituye la expansión de momentos del propagador (Linderberg y Öhrn, 1973):

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = E^{-1}\langle[A, B]_{-\eta}\rangle - E^{-2}\langle[[H, A], B]_{-\eta}\rangle + E^{-3}\langle[[H, [H, A]], B]_{-\eta}\rangle + \dots , \quad (2.98)$$

donde el valor medio  $\langle \dots \rangle$  se toma respecto de un estado de referencia exacto.

### 2.3.3 El formalismo del superoperador

Para estudiar la expansión de momentos del propagador (Ec. (2.98)), es conveniente introducir el formalismo del superoperador (Goscinski y Lukman, 1970).

Se considera que los operadores constituyen un espacio vectorial en el que se define el producto binario entre 2 operadores X e Y en la forma

$$(X|Y) = \langle\psi_0^N|[X^\dagger, Y]_{-\eta}|\psi_0^N\rangle , \quad (2.99)$$

donde el valor medio se toma respecto al estado exacto de  $N$  partículas. Introduciendo el concepto de superoperador  $\hat{H}$  actuando sobre un operador arbitrario B en la forma

$$\hat{H}B = [H, B]_{-} , \quad (2.100)$$

y el superoperador identidad definido por

$$\hat{I}B = B, \quad (2.101)$$

se puede reformular la expansión de momentos de la Ec. (2.98) en forma más compacta y elegante utilizando este formalismo, ya que los conmutadores múltiples se pueden expresar en función del superoperador hamiltoniano, generando la expansión de momentos

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = E^{-1}(A^\dagger|B) + E^{-2}(A^\dagger|\hat{H}B) + E^{-3}(A^\dagger|\hat{H}^2B) + \dots, \quad (2.102)$$

donde se utilizó la definición de producto binario y la identidad

$$\langle\langle \hat{H}^n A, B \rangle\rangle_{-\eta} = (-1)^n \langle\langle A, \hat{H}^n B \rangle\rangle_{-\eta}, \quad (2.103)$$

que se cumple en el caso en que el valor medio sea tomado respecto a un estado de referencia exacto. Rigurosamente, la condición de la Ec. (2.103) es equivalente a suponer que el superoperador es  $\hat{H}$  hermítico, lo que sólo es válido si el operador densidad conmuta con el hamiltoniano del sistema (en el caso particular de un estado puro, esta condición se reduce a considerar un estado de referencia exacto). Nehr Korn et al. (1976), analizaron las cuestiones de hermiticidad en el propagador electrónico.

Definiendo la resolvente del superoperador como

$$(E\hat{I} - \hat{H})^{-1} = \frac{1}{E} \left[ \hat{I} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\hat{H}}{E} \right)^n \right], \quad (2.104)$$

el propagador (2.102) se puede expresar finalmente como

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = (A^\dagger|(E\hat{I} - \hat{H})^{-1}B). \quad (2.105)$$



Es conveniente introducir un conjunto completo de operadores (Manne, 1977a; Dalgaard, 1979).

En el caso en que A y B conserven el número de partículas, el conjunto de operadores  $\mathbf{h}$  definido por ( $\alpha > \beta > \gamma > \dots$ ;  $p > q > r > \dots$ )

$$\{\mathbf{h}_N\} = \{1, a_p^\dagger a_\alpha, a_p^\dagger a_q^\dagger a_\beta a_\alpha, a_p^\dagger a_q^\dagger a_r^\dagger a_\gamma a_\beta a_\alpha, \dots\}, \quad (2.106)$$

actuando sobre un estado unideterminantal, donde  $\psi_\alpha, \psi_\beta, \dots$  son OMs ocupados y  $\psi_p, \psi_q, \dots$  son OMs virtuales, genera una base de estados del sistema de  $N$  partículas. Más aun,  $\mathbf{h}$  actuando sobre cualquier estado de referencia multiconfiguracional  $|0\rangle$  genera una base de dichos estados, con la única restricción de que  $|0\rangle$  no sea ortogonal al estado de HF que define cuáles son los OMs ocupados y cuáles los virtuales.

Análogamente, se demuestra que

$$\{\mathbf{h}_{N+1}\} = \{a_p^\dagger, a_p^\dagger a_q^\dagger a_\alpha, a_p^\dagger a_q^\dagger a_r^\dagger a_\alpha a_\beta, \dots\}, \quad (2.107)$$

y

$$\{\mathbf{h}_{N-1}\} = \{a_\alpha, a_\alpha a_\beta a_p^\dagger, a_\alpha a_\beta a_\gamma a_p^\dagger a_q^\dagger, \dots\}, \quad (2.108)$$

son conjuntos completos de operadores en sistemas de  $N+1$   $N-1$  electrones respectivamente (Dalgaard, 1979).

Los conjuntos de operadores definidos más arriba permiten expresar la resolución de la identidad del superoperador en la forma (Simons, 1976; Dalgaard, 1979)

$$\hat{\mathbf{I}} = |\bar{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|\bar{\mathbf{h}})^{-1}\langle\mathbf{h}|, \quad (2.109)$$

donde, para operadores que conservan el número de partículas,

$$\{\mathbf{h}\} = \{\mathbf{h}_2, \mathbf{h}_4, \dots\} , \quad (2.110)$$

y

$$\{\mathbf{h}_2\} = \{\mathbf{q}^\dagger, \mathbf{q}\} = \{a_m^\dagger a_\alpha, a_\alpha^\dagger a_m\} , \quad (2.111)$$

$$\{\mathbf{h}_4\} = \{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger, \mathbf{q} \mathbf{q}\} = \{a_m^\dagger a_\alpha a_n^\dagger a_\beta, a_\alpha^\dagger a_m a_\beta^\dagger a_n\} \quad m > n; \alpha > \beta , \quad (2.112)$$

=

$$\begin{aligned} \{\mathbf{h}_{2N}\} &= \{\mathbf{q}^\dagger \dots \mathbf{q}^\dagger, \mathbf{q} \dots \mathbf{q}\} \quad (2.113) \\ &= \left\{ \prod_{i=1}^N a_{m_i}^\dagger a_{\alpha_i}, \prod_{i=1}^N a_{\alpha_i}^\dagger a_{m_i} \right\} \alpha_1 > \alpha_2 > \dots > \alpha_N; m_1 > m_2 > \dots > m_N \end{aligned}$$

Los conjuntos  $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{q}^\dagger$ ,  $\mathbf{q}$ , etc. son vectores columna formados por los elementos indicados. El conjunto  $\mathbf{h}$  representa una posible elección de operadores, pero evidentemente no es la única. En la resolución de la identidad de la Ec. (2.109), los valores medios se pueden tomar con respecto a cualquier estado de referencia, con la única restricción que este estado no sea ortogonal al estado unideterminantal que define cuáles son los OMs ocupados y cuáles los virtuales.

En el caso de operadores que aumenten en uno el número de partículas, el conjunto  $\mathbf{h}$  resulta (Dalgaard, 1979)

$$\{\mathbf{h}\} = \{\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_3, \mathbf{h}_5, \dots\} , \quad (2.114)$$

donde

$$\{\mathbf{h}_1\} = \{a_m^\dagger, a_\alpha^\dagger\} , \quad (2.115)$$

$$\{\mathbf{h}_3\} = \{a_m^\dagger a_n^\dagger a_\alpha, a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_m\} \quad m > n; \alpha > \beta, \quad (2.116)$$

$$= \quad \vdots$$

$$\{\mathbf{h}_{2N+1}\} = \left\{ a_{m_0}^\dagger \prod_{i=1}^N a_{m_i}^\dagger a_{\alpha_i}, a_{\alpha_0}^\dagger \prod_{i=1}^N a_{\alpha_i}^\dagger a_{m_i} \right\} \quad \alpha_i > \alpha_{i+1}; m_i > m_{i+1}. \quad (2.117)$$

En el caso de operadores que disminuyan en uno el número de partículas, es suficiente considerar al conjunto  $\mathbf{h}^\dagger$ .

Insertando la resolución de la identidad (Ec. (2.109)) en la expresión

$$(\mathbf{h}|\bar{\mathbf{h}}) = (\mathbf{h}|(E\hat{I} - \hat{H})(E\hat{I} - \hat{H})^{-1}|\bar{\mathbf{h}}), \quad (2.118)$$

se obtiene

$$(\mathbf{h}|\bar{\mathbf{h}}) = (\mathbf{h}|E\hat{I} - \hat{H}|\bar{\mathbf{h}})(\mathbf{h}|\bar{\mathbf{h}})^{-1}(\mathbf{h}|(E\hat{I} - \hat{H})^{-1}|\bar{\mathbf{h}}), \quad (2.119)$$

y utilizando la Ec. (2.119) en la expresión del propagador (Ec. (2.105)), se demuestra fácilmente que (Jørgensen y Simons, 1981)

$$\langle\langle \mathbf{A}; \mathbf{B} \rangle\rangle_E = (\mathbf{A}^\dagger|\bar{\mathbf{h}})(\mathbf{h}|E\hat{I} - \hat{H}|\bar{\mathbf{h}})^{-1}(\mathbf{h}|\mathbf{B}). \quad (2.120)$$

Los valores medios involucrados en la Ec. (2.120) deben tomarse respecto al estado fundamental exacto, ya que aunque esto no sea necesario en la Ec. (2.109), lo es para la validez de la Ec. (2.105). Es decir, se ha transformado la expresión que involucraba la inversa de un superoperador (Ec. (2.105)) en otra que involucra la inversa de una matriz y productos de matrices y vectores; por lo tanto, se ha transformado el problema original en uno algebraico, especialmente adecuado para realizar aproximaciones de tipo perturbativo.

Comparando las Ecs. (2.105) y (2.119) se obtiene una expresión general, válida para cualquier superoperador  $\hat{R}$

$$\hat{R}^{-1} = |\tilde{\mathbf{h}}\rangle\langle\mathbf{h}|\hat{R}|\tilde{\mathbf{h}}\rangle^{-1}\langle\mathbf{h}|, \quad (2.120)$$

y que constituye una aplicación de la técnica de proyecciones internas (Löwdin, 1965a).

La Ec. (2.119) es exacta siempre que  $\mathbf{h}$  incluya un conjunto completo de operadores. Diferentes truncamientos de  $\mathbf{h}$  darán origen a diferentes aproximaciones del propagador, que se analizarán en los capítulos siguientes.

### 2.3.4 El propagador causal a $T \neq 0$

Los resultados obtenidos para el propagador causal considerando que el sistema se encuentra en un estado puro, son fácilmente generalizables a ensembles estadísticos que caracterizan sistemas a temperatura distinta de cero.

La función de Green de dos tiempos o propagador causal se define en el caso más general como (Zubarev, 1960)

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = -i\langle T[A(t)B(t')] \rangle, \quad (2.121)$$

donde  $A$  y  $B$  son operadores en la representación de Heisenberg, el valor medio se evalúa respecto de un ensemble gran canónico y se supone que el hamiltoniano del sistema no depende explícitamente del tiempo.

Expresando el operador densidad  $\rho$  en una base ortonormalizada de autoestados del hamiltoniano en la forma

$$\rho = \sum_k |\psi_k\rangle p_k \langle\psi_k| , \quad (2.122)$$

donde  $p_k$  es la probabilidad de hallar al sistema en el estado  $k$ , el propagador causal se escribe como

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = -i \text{Tr}(\rho A(t) B(t')) = \sum_k p_k \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^k , \quad (2.123)$$

donde el supraíndice  $k$  indica que el valor medio se realiza con respecto al estado  $\psi_k$ .

La transformada de Fourier de la Ec. (2.123) conjuntamente con la expresión (2.93) para  $\langle\langle A; B \rangle\rangle_E$  permiten expresar la representación espectral del propagador causal para  $T \neq 0$  en la forma

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{n,m} \langle\psi_n| A | \psi_m\rangle \langle\psi_m| B | \psi_n\rangle \left[ \frac{\rho_n}{E - E_m + E_n + i\epsilon} - \eta \frac{\rho_m}{E - E_m + E_n - i\epsilon} \right] , \quad (2.124)$$

donde

$$\rho_k \equiv \rho_{kk} = p_k . \quad (2.125)$$

Los polos de  $\langle\langle A; B \rangle\rangle_E$  son las diferencias de energía entre los estados estacionarios del sistema, y no únicamente las energías de excitación del estado fundamental. La validez de las Ecs. (2.97) y (2.99) se extiende de modo inmediato requiriendo que los valores medios se evalúen con respecto a un ensemble grand canónico; ello conduce a

$$E \langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \langle[A, B]_{-\eta}\rangle + \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle_E , \quad (2.126)$$

$$\langle X|Y \rangle = \langle [X^\dagger, Y]_{-\eta} \rangle . \quad (2.127)$$

Es evidente entonces, que la Ec. (2.119) es válida también para el caso de un ensemble estadístico.

### 2.3.5 Ecuación de Dyson

Se considera una partición del conjunto completo  $\mathbf{h}$  en la forma

$$\mathbf{h} = \{\mathbf{b}, \mathbf{f}\} , \quad (2.128)$$

donde  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{f}$  satisfacen la condición

$$\langle \mathbf{b} | \tilde{\mathbf{f}} \rangle = \langle \mathbf{f} | \tilde{\mathbf{b}} \rangle = 0 . \quad (2.129)$$

Generalmente se elige  $\mathbf{b}$  como  $\mathbf{h}_1$  o  $\mathbf{h}_2$ , según se estudien sistemas con variación en el número de electrones o no respectivamente. Siempre pueden definirse conjuntos que satisfagan la condición (2.129) mediante un procedimiento de ortogonalización de Gram-Schmidt. Se define la matriz del propagador  $\mathbf{G}(E)$  en la forma

$$\mathbf{G}(E) = \langle\langle \mathbf{b}^\dagger ; \mathbf{b} \rangle\rangle_E , \quad (2.130)$$

la cual se puede escribir utilizando la Ec. (2.119), como

$$\mathbf{G}(E) = (\mathbf{S}_{\mathbf{bb}}, 0) \begin{pmatrix} \langle \mathbf{b} | E\hat{1} - \hat{H} | \tilde{\mathbf{b}} \rangle & -\langle \mathbf{b} | \hat{H} | \tilde{\mathbf{f}} \rangle \\ -\langle \mathbf{f} | \hat{H} | \tilde{\mathbf{b}} \rangle & \langle \mathbf{f} | E\hat{1} - \hat{H} | \tilde{\mathbf{f}} \rangle \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{S}_{\mathbf{bb}} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} , \quad (2.131)$$

donde se utilizó la condición (2.129) para simplificar la expresión, y la matriz de overlap  $S_{bb}$  se define como

$$S_{bb} = (\mathbf{b}|\tilde{\mathbf{b}}) . \quad (2.132)$$

La inversa de la matriz de la Ec. (2.131) se calcula utilizando la técnica de particionamiento (Löwdin, 1963) y entonces  $G(E)^{-1}$  puede expresarse como

$$G(E)^{-1} = S_{bb}^{-1} [(\mathbf{b}|E\hat{1} - \hat{H}|\tilde{\mathbf{b}}) - (\mathbf{b}|\hat{H}|\tilde{\mathbf{f}})(\mathbf{f}|E\hat{1} - \hat{H}|\tilde{\mathbf{f}})^{-1}(\mathbf{f}|\hat{H}|\tilde{\mathbf{b}})] S_{bb}^{-1} . \quad (2.133)$$

Se particiona el hamiltoniano del sistema en la forma

$$H = F + U , \quad (2.134)$$

donde  $U$  fue definido en la Ec. (2.20) y  $F$  es el operador de Fock de la Ec. (2.46). En el lenguaje de segunda cuantización el operador  $U$  se expresa como

$$U = \frac{1}{4} \sum_{ijkl} \langle ij||kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k - \sum_{ijk} \langle ik||jk \rangle (n_k) a_i^\dagger a_j , \quad (2.135)$$

donde se está considerando el potencial  $V^{HF}$  definido en la Ec. (2.57), que contempla el caso más general de números de ocupación no necesariamente enteros.

Asimismo, se escribe el operador densidad en la forma

$$\rho = \rho_o + \rho_{corr} , \quad (2.136)$$

donde  $\rho_o$  es el operador densidad grand canónico de Hartree-Fock (Ec. (2.51)) y  $\rho_{corr}$  tiene en cuenta la correlación electrónica.

De esta forma, la Ec. (2.133) puede expresarse en la forma

$$\mathbf{G}(E)^{-1} = \mathbf{S}_{bb_o}^{-1}(\mathbf{b}|E\hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{F}}|\tilde{\mathbf{b}})_o \mathbf{S}_{bb_o}^{-1} - \Sigma(E) . \quad (2.137)$$

El primer término agrupa las contribuciones de orden cero, y representa la inversa del propagador de partícula independiente o de Hartree-Fock, definido por

$$\mathbf{G}_o(E) = \mathbf{S}_{bb_o}(\mathbf{b}|E\hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{F}}|\tilde{\mathbf{b}})_o^{-1} \mathbf{S}_{bb_o} . \quad (2.138)$$

Nótese que las matrices que intervienen en la expresión de  $\mathbf{G}_o(E)$  son diagonales. El segundo término de la Ec. (2.137) es la autoenergía del sistema (Fetter y Walecka, 1971; Csanak et al., 1971) y contiene los efectos de la interacción electrónica  $U$  y de la correlación electrónica representada por  $\rho_{corr}$ .

A partir de la Ec. (2.137) se puede escribir la expresión del propagador  $\mathbf{G}(E)$  en forma de la conocida ecuación de Dyson (Dyson, 1949) como

$$\mathbf{G}(E) = \mathbf{G}_o(E) - \mathbf{G}_o(E)\Sigma(E)\mathbf{G}(E) . \quad (2.139)$$

### 2.3.6 El Propagador electrónico

La elección más sencilla de operadores  $A$  y  $B$  en las Ecs. (2.88) (propagador en el dominio del tiempo) y (2.119) (propagador en el dominio de la energía) es considerarlos combinación lineal de operadores de creación o de destrucción, en la forma

$$A = \sum_k c_k a_k^\dagger , \quad (2.140)$$



o una combinación lineal análoga con  $a_k$ .

Este tipo de propagador recibe el nombre de propagador electrónico (PE) o función de Green (GF) de una partícula (Csanak et al., 1971; Fetter y Walecka, 1971; Linderberg y Öhrn, 1973). Se define el operador de campo  $\psi(\mathbf{x}, t)$  que destruye una partícula en  $\mathbf{x}$  (que representa una componente espacial  $\mathbf{r}$  y una variable de spin  $\zeta$ ) en el instante  $t$  como

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_s \varphi_s(\mathbf{x}) a_s, \quad (2.142)$$

donde  $s$  es un conjunto de números cuánticos que incluye el spin y  $\varphi_s(\mathbf{x})$  un conjunto completo de autofunciones. Análogamente se define el operador de campo  $\psi^\dagger(\mathbf{x}, t)$  que crea una partícula en  $\mathbf{x}$  en el instante  $t$ .

En la base de estos operadores, la función de Green de una partícula  $G_1$  se escribe como

$$G_1(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = \langle\langle \psi(\mathbf{x}, t); \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \rangle\rangle = -i \langle T[\psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t')] \rangle, \quad (2.143)$$

donde el valor medio se evalúa con respecto al operador densidad que contiene la estadística del sistema y los operadores de campo están expresados en la representación de Heisenberg.

La expresión (2.143) provee una interpretación simple de  $G_1$  al expresarla para el caso  $t > t'$ , en la forma

$$G_1(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = -ie^{-iE_0(t-t')} \langle \psi_0 | \psi(\mathbf{x}) e^{-iH(t-t')} \psi^\dagger(\mathbf{x}') | \psi_0 \rangle. \quad (2.144)$$

Se asume que  $H$  no depende explícitamente del tiempo y que el sistema se encuentra inicialmente en el estado  $|\psi_0\rangle$ .

$\psi^\dagger(\mathbf{x}')|\psi_0\rangle$  representa el estado en el cual se agregó una partícula en  $\mathbf{x}'$  al estado fundamental del sistema de  $N$  partículas. Por otra parte,

$$e^{-iH(t-t')}\psi^\dagger(\mathbf{x}')|\psi_0\rangle \quad (2.145)$$

representa la evolución del estado  $\psi^\dagger(\mathbf{x}')|\psi_0\rangle$  desde el tiempo inicial  $t'$  (en el cual se supone que se agregó la partícula) hasta  $t$  ( $t > t'$ ). El valor medio de la Ec. (2.144) es entonces la proyección de esta evolución sobre el estado  $\psi^\dagger(\mathbf{x})|\psi_0\rangle$ .

Teniendo en cuenta que la exponencial que involucra  $E_0$  en la Ec. (2.144) es un factor de fase, resulta que  $G_1(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t')$  es la amplitud de probabilidad de que una partícula agregada al sistema en  $\mathbf{x}'$  en el instante  $t'$ , sea observada en  $\mathbf{x}$  en el instante  $t$  ( $t > t'$ ). En el caso de que el sistema se encuentre en un estado  $|\psi_0\rangle$ , se demuestra fácilmente que la matriz densidad reducida de una partícula  $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  expresada por

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = N \int dx_2 \cdots dx_N \psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi_0^*(\mathbf{x}', \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (2.146)$$

y donde  $\psi_0$  representa el estado fundamental del sistema, se relaciona con la función de Green de una partícula en la forma (Csanak et al., 1971)

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \langle \psi^\dagger(\mathbf{x}')\psi(\mathbf{x}) \rangle = -i \lim_{\tau \rightarrow 0^-} G_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \tau), \quad (2.147)$$

donde la función de Green se expresó en función de la diferencia  $\tau = t - t'$ , en virtud de la Ec. (2.144).

Cuando el estado del sistema se describe por un ensemble estadístico, la Ec. (2.147) sigue siendo válida con la condición de que los valores medios se evalúen utilizando el operador densidad del sistema. Obviamente, si se expresa la función de Green en la representación de funciones de una partícula  $\varphi_s$ , los elementos de matriz  $\rho_{rs}$  se expresan como

$$\rho_{rs} = -i \lim_{\tau \rightarrow 0^-} G_{rs}(\tau), \quad (2.148)$$

donde

$$G_{rs}(\tau) = \langle\langle a_r(\tau); a_s^\dagger \rangle\rangle. \quad (2.149)$$

El propagador electrónico está también relacionado con la energía del estado fundamental del sistema  $E_o$  en la forma (Csanak et al., 1971; McWeeny, 1992)

$$E_o = -\frac{i}{4\pi} \text{Tr} \oint_C (\mathbf{h} + E\mathbf{I})\mathbf{G}(E)dE, \quad (2.150)$$

donde  $\mathbf{h}$  es la matriz del operador de un cuerpo del hamiltoniano del sistema y el contorno  $C$  debe incluir los polos de la GF del segundo cuadrante del plano complejo.

En el caso en que  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}^\dagger$  sean operadores de creación o destrucción, es evidente que los polos de  $\langle\langle a_r; a_s^\dagger \rangle\rangle_E$  serán las energías de ionización y afinidades electrónicas del sistema, pues en ese caso la Ec. (2.93) se reduce a

$$\begin{aligned} G(E)_{ij} = \langle\langle a_i; a_j^\dagger \rangle\rangle_E = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{m \neq 0} & \frac{\langle \psi_o^N | a_i | \psi_m^{N+1} \rangle \langle \psi_m^{N+1} | a_j^\dagger | \psi_o^N \rangle}{E - E_m^{N+1} + E_o^N + i\epsilon} \\ & + \frac{\langle \psi_o^N | a_j^\dagger | \psi_m^{N-1} \rangle \langle \psi_m^{N-1} | a_i | \psi_o^N \rangle}{E + E_m^{N+1} - E_o^N - i\epsilon}. \end{aligned} \quad (2.151)$$

La bibliografía acerca de métodos aproximados para el cálculo de energías de

ionización y afinidades electrónicas utilizando el propagador electrónico es extensa. Una completa revisión de los primeros métodos de aproximación y aplicaciones puede encontrarse en Öhrn y Born, 1981; Born y Öhrn, 1978; von Niesen et al., 1984.

Asimismo, se desarrollaron en los últimos años para el estudio del propagador electrónico métodos perturbativos (Deleuze y Pickup, 1997), multiconfiguracionales (Golab et al., 1987; Zakrzewski et al., 1996b) y nuevos métodos de aproximación que introducen sensibles mejoras con respecto a los anteriores (Ortiz, 1993; 1996; 1998a ; 1998b; 1998c; Ortiz y Zakrzewski, 1996).

## 2.4 El Propagador de Polarización

En el caso particular en que, tanto  $A(t)$  como  $B(t)$  en la Ec. (2.86) sean operadores de un cuerpo que conservan el número de partículas (se los llamará en lo sucesivo  $P$  y  $Q$ ), es decir, para operadores que tienen la forma

$$P(t) = \sum_{ij} P_{ij} a_i^\dagger(t) a_j(t) , \quad (2.152)$$

el propagador correspondiente se llama Propagador de Polarización (PP). Lo mismo es válido para la transformada de Fourier del propagador, expresada en la Ec. (2.120), donde en este caso, los operadores se expresan como

$$P = \sum_{ij} P_{ij} a_i^\dagger a_j . \quad (2.153)$$

Al actuar sobre un sistema,  $P(t)$  genera excitaciones  $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$ , donde  $P_{ij}$  es un

factor de peso. Como en esas excitaciones se conserva el número de partículas, se puede decir que  $P(t)$  crea una perturbación o *polarización* del sistema.

Diferentes elecciones de  $P$  y  $Q$  dan origen a distintos tipos de propagador de polarización. Por ejemplo, si ambos son operadores de posición, el propagador resultante determina las polarizabilidades del sistema (Jørgensen y Simons, 1981; Oddershede et al., 1984). También se pueden determinar otras propiedades de respuesta del sistema, como constantes de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear (Oddershede et al., 1975). Como se mencionó anteriormente, los polos del PP representan las energías de excitación del sistema, y sus residuos, las amplitudes de transición entre el estado fundamental y los estados excitados.

A continuación se hará una breve revisión de distintos métodos para obtener una solución aproximada del PP dentro de los esquemas perturbativos, que son los más adecuados para compararlos posteriormente con los métodos alternativos de aproximación y desacoplamiento introducidos en este trabajo.

### 2.4.1 La aproximación RPA

La forma más simple de aproximar el PP es evaluar en la Ec. (2.120) los valores medios con respecto a un estado de referencia de HF, y truncar el conjunto  $\mathbf{h}$  de modo de incluir en el cálculo sólo el término  $\mathbf{h}_2$ . Este truncamiento particular da origen a la aproximación RPA (Random Phase Approximation) o TDHF (Time-Dependent Hartree-Fock) (Thouless, 1961b; Jørgensen, 1975; Rowe, 1968; Jørgensen

y Linderberg, 1970). En este caso, la expresión del PP se reduce a

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = \left( (P^\dagger | \tilde{q}^\dagger) \quad (P^\dagger | \tilde{q}) \right) \begin{pmatrix} (q^\dagger | E\hat{I} - \hat{H} | \tilde{q}^\dagger) & (q^\dagger | E\hat{I} - \hat{H} | \tilde{q}) \\ (q | E\hat{I} - \hat{H} | \tilde{q}^\dagger) & (q | E\hat{I} - \hat{H} | \tilde{q}) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} (q^\dagger | Q) \\ (q | Q) \end{pmatrix}. \quad (2.154)$$

Considerando el caso en que los spin orbitales son reales, la Ec. (2.154) se puede escribir en la forma

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = \left( (P^\dagger | \tilde{q}^\dagger) \quad (P^\dagger | \tilde{q}) \right) \begin{pmatrix} EI - A & -B \\ -B & -EI - A \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} (q^\dagger | Q) \\ (q | Q) \end{pmatrix}. \quad (2.155)$$

donde los elementos de la matriz de overlap se calcularon en la forma

$$(q_{m\alpha}^\dagger | q_{n\beta}^\dagger) = \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.156)$$

$$(q_{n\beta} | q_{m\alpha}^\dagger) = 0, \quad (2.157)$$

y los elementos de matriz de cuatro índices de **A** y **B** se expresan como

$$A_{m\alpha, n\beta} = (q_{m\alpha}^\dagger | \hat{H} | q_{n\beta}^\dagger) = (q_{m\alpha} | \hat{H} | q_{n\beta}), \quad (2.158)$$

$$B_{m\alpha, n\beta} = (q_{m\alpha} | \hat{H} | q_{n\beta}^\dagger) = (q_{m\alpha}^\dagger | \hat{H} | q_{n\beta}), \quad (2.159)$$

donde se utilizó la ec. (A.1) del Apéndice.

La solución del problema RPA con spin orbitales complejos, puede consultarse en Linderberg y Öhrn (1977). Los polos de la matriz inversa de la Ec. (2.155) pueden encontrarse como los autovalores  $\omega_\lambda$  del problema no hermítico de autovalores

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Z \\ Y \end{pmatrix}_\lambda = \omega_\lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Z \\ Y \end{pmatrix}_\lambda, \quad (2.160)$$

donde  $\begin{pmatrix} \mathbf{Z} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}_\lambda$  es el autovector asociado a  $\omega_\lambda$ . La Ec. (2.160) constituye el clásico problema de autovalores del tipo RPA, cuya solución es sencilla de obtener (Jørgensen y Simons, 1981; Oddershede et al., 1984).

Supuesta conocida la solución del problema de autovalores de la Ec. (2.160), se considerará ahora cómo identificar en esta aproximación las energías de excitación y amplitudes de transición.

En función de los autovalores y autovectores de la Ec. (2.160), la Ec. (2.155) se puede expresar como (Jørgensen y Simons, 1981; Linderberg y Öhrn, 1973)

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = ((P^\dagger | \tilde{\mathbf{q}}^\dagger)(P^\dagger | \tilde{\mathbf{q}})) \begin{pmatrix} \mathbf{Z} \mathbf{Y} \\ \mathbf{Y} \mathbf{Z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} EI - \omega & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & EI + \omega \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Z}} & \tilde{\mathbf{Y}} \\ -\tilde{\mathbf{Y}} & -\tilde{\mathbf{Z}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\mathbf{q}^\dagger | \mathbf{Q}) \\ (\mathbf{q} | \mathbf{Q}) \end{pmatrix}, \quad (2.161)$$

donde los autovalores  $\omega_\lambda$  se agrupan en la matrix diagonal  $\omega$  y los autovectores  $\mathbf{Z}$  e

$\mathbf{Y}$  cumplen la condición de ortonormalización

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Z}} & \tilde{\mathbf{Y}} \\ \tilde{\mathbf{Y}} & \tilde{\mathbf{Z}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{Z} & \mathbf{Y} \\ \mathbf{Y} & \mathbf{Z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (2.162)$$

Para obtener una representación espectral del PP en esta aproximación, se introducen los operadores de excitación y desexcitación

$$O_\lambda^\dagger = \tilde{\mathbf{q}}^\dagger \mathbf{Z}_\lambda + \tilde{\mathbf{q}} \mathbf{Y}_\lambda = (\tilde{\mathbf{q}}^\dagger, \tilde{\mathbf{q}}) \begin{pmatrix} \mathbf{Z} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}_\lambda, \quad (2.163)$$

$$O_\lambda = \tilde{\mathbf{q}}^\dagger \mathbf{Y}_\lambda + \tilde{\mathbf{q}} \mathbf{Z}_\lambda = (\tilde{\mathbf{q}}^\dagger, \tilde{\mathbf{q}}) \begin{pmatrix} \mathbf{Y} \\ \mathbf{Z} \end{pmatrix}_\lambda, \quad (2.164)$$

en la Ec. (2.161), lo que conduce a la siguiente expresión del PP en la aproximación RPA:

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = \sum_{\lambda} \left[ \frac{(P^\dagger | O_\lambda^\dagger)(O_\lambda^\dagger | Q)}{E - \omega_\lambda} - \frac{(P^\dagger | O_\lambda)(O_\lambda | Q)}{E + \omega_\lambda} \right]. \quad (2.165)$$

La comparación de la Ec. (2.165) con la representación espectral del propagador exacto de la Ec. (2.93) muestra que los polos para  $E = \omega_\lambda$  corresponden a las energías de excitación  $E_\lambda - E_o$ . Los polos para  $E = -\omega_\lambda$  corresponden a las energías de desexcitación  $E_o - E_\lambda$ .

En los polos  $E = \omega_\lambda$  la Ec. (2.165) tiene un residuo  $(P^\dagger | O_\lambda^\dagger)(O_\lambda^\dagger | Q)$ , que puede identificarse con  $\langle \psi_o | P | \psi_\lambda \rangle \langle \psi_\lambda | Q | \psi_o \rangle$ . En base a esto, los elementos de matriz de P y Q entre el estado fundamental y los estados excitados pueden identificarse como

$$\langle \psi_o | P | \psi_\lambda \rangle = (P^\dagger | O_\lambda^\dagger), \quad (2.166)$$

$$\langle \psi_\lambda | P | \psi_o \rangle = (O_\lambda^\dagger | P). \quad (2.167)$$

Nótese que el operador de desexcitación definido en la Ec. (2.164) no satisface la “condición de aniquilación” (Dalgaard, 1979) sobre el estado de referencia que se utilizó para calcular los valores medios involucrados, pues

$$O_\lambda | HF \rangle = \sum Y_{m\alpha, \lambda} q_{m\alpha}^\dagger | HF \rangle \neq 0. \quad (2.168)$$

Esta inconsistencia se muestra también en la diferencia que existe en la matriz densidad  $\langle \mathbf{h}_2 \bar{\mathbf{h}}_2 \rangle$  calculada utilizando el estado de referencia de HF o utilizando las matrices Z e Y (Oddershede, 1978). Esto evidencia que el estado fundamental



correspondiente a las energías de excitación calculadas no es el de HF, y por lo tanto corresponde a un estado correlacionado. Para solucionar este problema se han propuesto diversos esquemas autoconsistentes que suponen un estado fundamental  $|RPA\rangle$  que incluye estados doblemente excitados en la forma

$$|RPA\rangle = \left( 1 + \sum_{\substack{\alpha\beta \\ mn}} \kappa_{\alpha\beta}^{mn} a_{m\alpha}^\dagger a_{n\beta}^\dagger \right) |HF\rangle. \quad (2.169)$$

En el método HRP (Higher RPA), la convergencia se obtiene cuando los coeficientes  $\kappa$  de la Ec. (2.169) satisfacen a un orden dado la condición de aniquilación  $O_\lambda |RPA\rangle$  (Shibuya y Mc.Koy, 1970). En el método SPPA (Self-Consistent Polarization Propagator Approximation) se itera sobre la matriz  $\langle \mathbf{h}_2 \tilde{\mathbf{h}}_2 \rangle$  hasta alcanzar un criterio de convergencia preestablecido (Linderberg y Ratner, 1970; Linderberg et al., 1972; Jørgensen y Oddershede, 1972; Jørgensen et al., 1974).

Los efectos de la correlación electrónica en la aproximación RPA están incluidos en forma diferente al del método de interacción de configuraciones (CI). Para analizar esto, se escriben las matrices **A** y **B** de las Ecs. (2.158) y (2.159) en la forma

$$A_{m\alpha, n\beta} = \langle HF | a_\alpha^\dagger a_m a_n^\dagger a_\beta | HF \rangle - \delta_{\alpha\beta} \delta_{mn} \langle HF | H | HF \rangle, \quad (2.170)$$

$$B_{m\alpha, n\beta} = \langle HF | H a_n^\dagger a_\beta a_m^\dagger a_\alpha | HF \rangle. \quad (2.171)$$

La matriz **A** representa la matriz de interacción de configuraciones de estados mono-excitados (SECI, Single Excited CI), menos la energía de HF; **B** contiene los elementos de matriz entre el estado de HF y estados doblemente excitados.

En el caso en que se desprecie  $B$ , las energías de excitación son las que se obtendrían con el método SECI, donde sólo los estados mono-excitados están correlacionados entre sí, aunque no con el estado fundamental (una consecuencia directa del teorema de Brillouin). En este caso, se deduce de la Ec. (2.160) que  $Y = 0$ , y por lo tanto, el estado de HF cumple la condición de aniquilación. Esta es la aproximación Tamm-Dancoff al propagador de polarización. Es decir, los efectos de correlación en el estado fundamental en la aproximación RPA están contenidos enteramente en la matriz  $B$ .

Los cálculos de propiedades y energías de excitación realizados con RPA presentan la ventaja de ser computacionalmente económicos. Los valores de energías de excitación tienen un error promedio de un 5 a 10 %, aunque las amplitudes de transición pueden presentar errores mayores, del orden del 20 al 25%. Para una revisión de los cálculos usando la aproximación RPA pueden consultarse los trabajos de Mc.Curdy et al. (1977), Oddershede (1978), Jørgensen (1975) y Hansen y Bouman (1980).

El método RPA presenta además inestabilidades, especialmente en el caso de un estado fundamental triplete; sus resultados tampoco son confiables para energías de excitación entre estados de diferente spin (Oddershede et al., 1984, y refs. allí citadas). A pesar de sus deficiencias, constituye un punto de partida adecuado para cálculos más ambiciosos, y continúa siendo objeto de estudio el desarrollo de algoritmos para la solución de sus ecuaciones (Zakrzewski et al., 1996a).

## 2.4.2 El esquema perturbativo

Con el fin de definir el concepto de orden en el esquema perturbativo que se considerará a continuación, se particiona el hamiltoniano en la forma de las Ecs. (2.135) y (2.136). En todo el desarrollo se hará referencia al “orden en la repulsión electrónica”, aun cuando sería más exacto al mencionar la perturbación  $U$  referirse al orden en la repulsión residual (cfr. Ec. (2.20)) o en el potencial de fluctuación (Berry, 1966). No obstante, y como pueden aparecer correcciones perturbativas también en el operador densidad con el cual se evalúan los valores medios, el uso del término “orden en la repulsión electrónica” al referirse a las integrales bielectrónicas  $\langle \dots | \dots \rangle$  está justificado.

Introduciendo un conjunto completo  $\mathbf{h}$  en la Ec. (2.120) y utilizando el particionamiento de la Ec. (2.135), el PP se puede escribir como

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = \left( (P^\dagger | \tilde{\mathbf{h}}_2) (P^\dagger | \tilde{\mathbf{h}}_4) \dots \right) \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{22}(E) & \mathbf{M}_{24}(E) & \dots \\ \mathbf{M}_{42}(E) & \mathbf{M}_{44}(E) & \dots \\ & & \ddots \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} (\mathbf{h}_2 | Q) \\ (\mathbf{h}_4 | Q) \\ \dots \end{pmatrix}, \quad (2.172)$$

donde las submatrices  $\mathbf{M}_{ij}$  se expresan en la forma

$$\mathbf{M}_{ij}(E) = (\mathbf{h}_i | E\hat{I} - \hat{F} - \hat{U} | \tilde{\mathbf{h}}_j) \quad i, j = 2, 4, \dots \quad (2.173)$$

El orden perturbativo se evidenciará explícitamente en la contribución del potencial  $U$  e implícitamente en el operador densidad utilizado para calcular los valores

medios, para lo cual este último se expresa en la forma

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 + \rho_2 + \dots , \quad (2.174)$$

donde el subíndice indica el orden.

En el caso de un estado puro

$$\rho = |\psi_0\rangle\langle\psi_0| , \quad (2.175)$$

y el desarrollo de la Ec. (2.174) se obtiene expresando  $|\psi_0\rangle$  como suma de correcciones perturbativas de Rayleigh-Schrödinger:

$$|\psi_0\rangle = C \left( |HF\rangle + |\psi_0^{(1)}\rangle + |\psi_0^{(2)}\rangle + \dots \right) , \quad (2.176)$$

donde  $C$  es una constante de normalización,  $|HF\rangle$  el estado de referencia de HF y  $|\psi_0^{(i)}\rangle$  la contribución perturbativa de orden  $i$ . La corrección de primer orden a la función de onda sólo incluye estados doblemente excitados, y se expresa como (Löwdin, 1965b)

$$|\psi_0^{(1)}\rangle = \frac{1}{4} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ mn}} \kappa_{\alpha\beta}^{mn} a_m^\dagger a_n^\dagger a_\alpha a_\beta |HF\rangle , \quad (2.177)$$

donde

$$\kappa_{\alpha\beta}^{mn} = \frac{\langle nm || \alpha\beta \rangle}{\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \epsilon_m + \epsilon_n} . \quad (2.178)$$

La corrección de segundo orden,  $|\psi_0^{(2)}\rangle$ , incluye estados mono-, bi-, tri- y tetra- excitados (SE, DE, TE y QE respectivamente) (March et al., 1967):

$$|\psi_0^{(2)}\rangle = |SE^{(2)}\rangle + |DE^{(2)}\rangle + |TE^{(2)}\rangle + |QE^{(2)}\rangle . \quad (2.179)$$

Teniendo en cuenta la Ec. (2.176), los órdenes más bajos de los elementos  $(P^\dagger|\bar{\mathbf{h}}_i)$  serán

$$(P^\dagger|\bar{\mathbf{h}}_2) = O(0,2), \quad (2.180)$$

$$(P^\dagger|\bar{\mathbf{h}}_4) = O(1), \quad (2.181)$$

$$(P^\dagger|\bar{\mathbf{h}}_6) = O(1), \quad (2.182)$$

donde  $O(\dots)$  indica cuál es, a priori, el menor orden en la repulsión electrónica. Obviamente, en ciertos casos, dependiendo de la forma de  $P$ , algunos de estos elementos serán nulos, o la primer contribución distinta de cero será de orden superior al indicado por las Ecs. (2.180) a (2.182).

En el caso de la matriz  $M$ , escribiendo sus elementos en la forma

$$M_{ij}(E) = (\mathbf{h}_i|E\hat{1} - \hat{F}|\bar{\mathbf{h}}_j) - (\mathbf{h}_i|\hat{U}|\bar{\mathbf{h}}_j), \quad (2.183)$$

resulta que

$$M_{ij} = O(1) \text{ si } i \neq j, \quad (2.184)$$

pues los términos de orden cero provienen sólo del primer término del segundo miembro de la Ec. (2.183) cuando  $i = j$ , ya que, siendo  $\mathbf{h}_j$  autoestado de  $\hat{F}$ , el primer término es proporcional a  $(\mathbf{h}_i|\bar{\mathbf{h}}_j)$ , que tiene contribuciones

$$(\mathbf{h}_i|\bar{\mathbf{h}}_j) = \begin{cases} O(0,2\dots) & i = j \\ O(1) & i \neq j \end{cases} \quad (2.185)$$

Para algunos  $i$  y  $j$ ,  $O(1)$  deberá reemplazarse por órdenes superiores  $O(n)$ . Lo único que puede asegurarse es que, si  $i \neq j$ ,  $M_{ij}$  no tendrá contribuciones de orden cero.

## El PP a orden cero y uno

A partir de la Ec. (2.172) y de las Ecs. (2.180) a (2.184), el PP a orden cero y uno se expresa como

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E^{(i)} = (P^\dagger | \tilde{\mathbf{h}}_2)_0 M_{22}^{(i)}(E)^{-1} (\mathbf{h}_2 | Q)_0, \quad (2.186)$$

donde  $i = 0,1$  indica el orden y el subíndice "0" que el valor medio se hace respecto a un estado de HF. De acuerdo a las Ecs. (2.183) y (2.185), y considerando las contribuciones a orden cero y uno, la matriz  $M_{22}$  puede escribirse como

$$M_{22}^{(0+1)}(E) = E(\mathbf{h}_2 | \tilde{\mathbf{h}}_2)_0 - (\mathbf{h}_2 | \hat{H} | \tilde{\mathbf{h}}_2)_{(0+1)}. \quad (2.187)$$

Introduciendo las componentes  $\mathbf{q}$  y  $\mathbf{q}^\dagger$  de  $\mathbf{h}$ , resulta

$$\begin{aligned} M_{22}^{(0+1)} &= \begin{pmatrix} EI - (\mathbf{q}^\dagger | \hat{H} | \tilde{\mathbf{q}}^\dagger)_{(0+1)} & -(\mathbf{q}^\dagger | \hat{H} | \tilde{\mathbf{q}})_{(0+1)} \\ -(\mathbf{q} | \hat{H} | \tilde{\mathbf{q}}^\dagger)_{(0+1)} & -EI - (\mathbf{q} | \hat{H} | \tilde{\mathbf{q}})_{(0+1)} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} EI - \mathbf{A} & -\mathbf{B} \\ -\mathbf{B} & -EI - \mathbf{A} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (2.188)$$

donde las matrices  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  se definieron en las Ecs. (2.158) y (2.159) respectivamente.

Es decir, a primer orden en este esquema perturbativo, el PP coincide con la aproximación RPA (cfr. Ec. (2.154)). De esta forma se puede afirmar que, la aproximación de considerar estados monoexcitados en el cálculo de CI (SECI) —que equivale a despreciar la matriz  $\mathbf{B}$ , pero incluyendo los términos de orden uno en la matriz  $\mathbf{A}$ —, está situada en cierto modo entre el orden cero y el orden uno del esquema perturbativo.

La aproximación de estricto orden cero equivale a despreciar, además, los términos de orden uno en la matriz  $\mathbf{A}$ , por lo cual sus elementos a orden cero se escriben en virtud de las Ecs. (2.158) y (A.4) como

$$\mathbf{A}(0)_{m\alpha,n\beta} = (\varepsilon_m - \varepsilon_\alpha)\delta_{mn}\delta_{\alpha\beta} . \quad (2.189)$$

Los polos del PP corresponden a las energías de transición  $(\varepsilon_m - \varepsilon_\alpha)$ ; es decir, equivale simplemente a una aproximación de HF, donde se utilizan los mismos OMs de HF tanto para el estado fundamental como para los estados excitados (se ignora la relajación del sistema). Esta aproximación se conoce como STA (Single Transition Approximation) (Dunning y McKoy, 1967).

### El PP a segundo orden

En el desarrollo de la aproximación al PP consistente a segundo orden (SOPPA, Second Order Polarization Propagator Approach), es decir, cuando las energías de excitación, las amplitudes de transición y las propiedades de respuesta se determinan a segundo orden, se demuestra que es suficiente aproximar el conjunto  $\mathbf{h}$  por  $\{\mathbf{h}_2, \mathbf{h}_4\}$  (Nielsen et al., 1980). La matriz inversa de la Ec. (2.172) se reduce a una matriz de 4 submatrices, y se puede expresar usando el método de particionamiento (Löwdin, 1963) como

$$\begin{pmatrix} \mathbf{M}_{22} & \mathbf{M}_{24} \\ \mathbf{M}_{42} & \mathbf{M}_{44} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{P}^{-1} & -\mathbf{P}^{-1}\mathbf{M}_{24}\mathbf{M}_{44}^{-1} \\ -\mathbf{M}_{44}^{-1}\mathbf{M}_{42}\mathbf{P}^{-1} & \mathbf{M}_{44}^{-1} + \mathbf{M}_{44}^{-1}\mathbf{M}_{42}\mathbf{P}^{-1}\mathbf{M}_{24}\mathbf{M}_{44}^{-1} \end{pmatrix} , \quad (2.190)$$

donde

$$\mathbf{P}(E) = \mathbf{M}_{22} - \mathbf{M}_{24}\mathbf{M}_{44}^{-1}\mathbf{M}_{42} , \quad (2.191)$$

El PP consistente a segundo orden se puede expresar como (Nielsen et al., 1980)

$$\begin{aligned} \langle\langle \mathbf{P} ; \mathbf{Q} \rangle\rangle_E &= \mathbf{T}(\mathbf{P}, E)\mathbf{P}^{-1}(E)\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{Q}, E) + (\mathbf{P}^\dagger|\tilde{\mathbf{h}}_4)\mathbf{M}_{44}^{-1}(\mathbf{h}_4|\mathbf{Q}) \\ &\equiv W_2(E) + W_4(E) , \end{aligned} \quad (2.192)$$

donde

$$\mathbf{T}(\mathbf{P}, E) = (\mathbf{P}^\dagger|\tilde{\mathbf{h}}_2) - (\mathbf{P}^\dagger|\tilde{\mathbf{h}}_4)\mathbf{M}_{44}^{-1}\mathbf{M}_{42} \quad (2.193)$$

$$\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{Q}, E) = (\mathbf{h}_2|\mathbf{Q}) - \mathbf{M}_{24}\mathbf{M}_{44}^{-1}(\mathbf{h}_4|\mathbf{Q}) . \quad (2.194)$$

En el caso en que  $\mathbf{h}$  constituya un conjunto ortonormal,  $\mathbf{P}^{-1}(E)$  es la aproximación de segundo orden al propagador  $\langle\langle \mathbf{h}_2^\dagger ; \tilde{\mathbf{h}}_2 \rangle\rangle_E$ , definido por

$$\langle\langle \mathbf{h}_2^\dagger ; \tilde{\mathbf{h}}_2 \rangle\rangle_E = \begin{pmatrix} \langle\langle \mathbf{q} ; \tilde{\mathbf{q}}^\dagger \rangle\rangle_E & \langle\langle \mathbf{q} ; \tilde{\mathbf{q}} \rangle\rangle_E \\ \langle\langle \mathbf{q}^\dagger ; \tilde{\mathbf{q}}^\dagger \rangle\rangle_E & \langle\langle \mathbf{q}^\dagger ; \tilde{\mathbf{q}} \rangle\rangle_E \end{pmatrix} . \quad (2.195)$$

Teniendo en cuenta las Ecs. (2.180) - (2.182), para que el PP esté determinado a segundo orden, es suficiente que  $\mathbf{M}_{44}$  lo esté a orden cero y  $\mathbf{P}(E)^{-1}$  —o equivalentemente  $\mathbf{P}(E)$ — a orden dos. El PP tiene polos en los ceros de  $\mathbf{P}(E)$  y  $\mathbf{M}_{44}$ . El término  $W_4(E)$  no afecta el cálculo de las energías de excitación del sistema, y sólo participa en el cálculo de las propiedades de respuesta (Nielsen et al., 1980). Como se verá más adelante, sus polos corresponden a excitaciones dobles. La matriz  $\mathbf{M}_{22}$  a segundo



orden puede expresarse como

$$M_{22}^{(0+1+2)} = \begin{pmatrix} ES - \mathbf{A} & -\mathbf{B} \\ -\mathbf{B} & -ES - \mathbf{A} \end{pmatrix}, \quad (2.196)$$

donde

$$\mathbf{A}(0, 1, 2) = (\mathbf{q}^\dagger | \hat{H} | \tilde{\mathbf{q}}^\dagger) = (\mathbf{q} | \hat{H} | \tilde{\mathbf{q}}), \quad (2.197)$$

$$\mathbf{B}(1, 2) = (\mathbf{q} | \hat{H} | \tilde{\mathbf{q}}^\dagger) = (\mathbf{q}^\dagger | \hat{H} | \tilde{\mathbf{q}}), \quad (2.198)$$

$$\mathbf{S}(0, 2) = (\mathbf{q}^\dagger | \tilde{\mathbf{q}}^\dagger), \quad (2.199)$$

$$(\mathbf{q} | \tilde{\mathbf{q}}^\dagger) = (\mathbf{q}^\dagger | \tilde{\mathbf{q}}) = 0. \quad (2.200)$$

Los números entre paréntesis indican los órdenes a los que deben calcularse las matrices respectivas. Las matrices  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  son similares a las del caso RPA, salvo que en este caso incluyen términos de segundo orden, que provienen de considerar correcciones perturbativas al estado fundamental. Definiendo las matrices

$$\mathbf{C}(1) = (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \tilde{\mathbf{q}}^\dagger), \quad (2.201)$$

$$\mathbf{D}(0) = (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{F} | \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger), \quad (2.202)$$

la matriz  $\mathbf{P}(E)$  se expresa en la forma

$$\mathbf{P}(E) = \begin{pmatrix} ES(0, 2) - \mathbf{A}(0, 1, 2) & -\mathbf{B}(1, 2) \\ -\tilde{\mathbf{C}}(1)[E\mathbf{1} - \mathbf{D}(0)]^{-1}\mathbf{C}(1) & -ES(0, 2) - \mathbf{A}(0, 1, 2) \\ -\mathbf{B}(1, 2) & -\tilde{\mathbf{C}}(1)[-E\mathbf{1} - \mathbf{D}(0)]^{-1}\mathbf{C}(1) \end{pmatrix}. \quad (2.203)$$

La matriz  $\mathbf{P}(E)$  puede escribirse también en la forma de una matriz del tipo RPA (Nielsen et al., 1980), y aplicarle de esa forma los métodos de solución propios de

ese tipo de problemas. Con respecto a la aproximación RPA, el PP a segundo orden incluye las contribuciones del estado de referencia mejorado (en las matrices  $A(2)$  y  $B(2)$ ) y el efecto de las excitaciones 2 partículas – 2 agujeros (2p-2h) introducido por el conjunto de operadores  $h_4$  y representado por el término  $\tilde{C}(1)[E1 - D(0)]^{-1}C(1)$ .

En el caso de cálculos en sistemas de capa cerrada o con una función de onda con simetría de spin definida, singlete o triplete, los operadores  $q$  y  $q^\dagger$  se reemplazan por operadores singletes o tripletes (cfr. Oddershede et al, 1984).

Para calcular la matriz  $P(E)$  - o su inversa- a tercer orden es necesario incluir también en el cálculo las matrices  $A(3)$ ,  $B(3)$ ,  $C(2)$  y  $D(1)$ , e introducir una nueva matriz  $G(2)$  definida como

$$G(2) = -(qq|\hat{H}|q^\dagger) . \quad (2.204)$$

El cálculo del propagador a tercer orden es significativamente más complejo que los casos mencionados, y sus expresiones formales pueden encontrarse en Oddershede y Jørgensen (1977) y Oddershede (1978), aunque hasta ahora no se han realizado cálculos en este nivel de aproximación. Es importante destacar que  $h_6$  tampoco aparece en el propagador a tercer orden (Nielsen et al., 1980; Oddershede y Jørgensen, 1977). La aparición de las nuevas matrices de orden superior ya citadas se debe únicamente a las correcciones de primer y segundo orden al estado fundamental, provenientes de estados mono- y bi-excitados.

Frecuentemente el término propagador de polarización se aplica al caso especial del propagador definido en la Ec. (2.195), donde generalmente se asume que el

conjunto  $\mathbf{h}$  está ortonormalizado (Oddershede, 1978; Oddershede y Jørgensen, 1977, Oddershede et al, 1978), cuya expresión a segundo orden es la inversa de la matriz  $\mathbf{P}$  de la Ec. (2.203). Esta aproximación al propagador es invariante ante la transformación  $E \rightarrow -E$ , y por lo tanto consistente con una representación espectral como la de la Ec. (2.93) (Linderberg y Öhrn, 1973). Las amplitudes de transición  $\langle \psi_m | \mathbf{q}^\dagger | \psi_o \rangle$  y  $\langle \psi_m | \mathbf{q} | \psi_o \rangle$  pueden determinarse a partir de los residuos de la componente partícula-agujero de  $\mathbf{P}(E)^{-1}$  en los polos  $E = E_m - E_o$  y  $E = -(E_m - E_o)$  respectivamente. Evidentemente, las cuatro componentes del propagador de la Ec. (2.195) tienen idénticos polos, i.e., contienen la misma información con respecto a las energías de excitación.

### El propagador partícula-agujero

El propagador partícula-agujero (p-h) se define como la componente  $\langle\langle \mathbf{q}; \tilde{\mathbf{q}}^\dagger \rangle\rangle_E$  del PP definido en la Ec. (2.195), donde se asume en el desarrollo siguiente que

$$(\mathbf{h} | \tilde{\mathbf{h}}) = \mathbf{I}. \quad (2.205)$$

La expresión del propagador p-h se obtiene aplicando el método de particionamiento (Ec. (2.190)) a la matriz  $\mathbf{P}(E)$  de la Ec. (2.203)

$$\begin{aligned} \langle\langle \mathbf{q}; \tilde{\mathbf{q}}^\dagger \rangle\rangle_E^{-1} &= \mathbf{EI} - \mathbf{A} - \tilde{\mathbf{C}}(\mathbf{E}\mathbf{1} - \mathbf{D})^{-1}\mathbf{C} \\ &\quad - \tilde{\mathbf{B}}(-\mathbf{E}\mathbf{1} - \mathbf{A} - \tilde{\mathbf{C}}(-\mathbf{E}\mathbf{1} - \mathbf{D})^{-1}\mathbf{C})^{-1}\mathbf{B}. \end{aligned} \quad (2.206)$$

Esta expresión se puede escribir en forma de la ecuación de Dyson (Ec. (2.138))

como

$$\mathbf{G}(E)^{-1} = \mathbf{G}_o(E)^{-1} - \Sigma(E) , \quad (2.207)$$

donde

$$\mathbf{G}(E) = \langle\langle \mathbf{q}; \tilde{\mathbf{q}}^\dagger \rangle\rangle_E , \quad (2.208)$$

$$\mathbf{G}_o(E) = [E\mathbf{1} - \mathbf{A}(0)]^{-1} \quad (2.209)$$

y  $\Sigma(E)$  es la autoenergía del sistema.

Evidentemente los polos de  $\mathbf{G}(E)$  serán los ceros de  $\mathbf{G}(E)^{-1}$ , y por lo tanto las energías de excitación satisfarán la ecuación

$$E\mathbf{1} = \mathbf{A}(0) + \Sigma(E) . \quad (2.210)$$

Comparando las Ecs. (2.206) y (2.203), surge que para calcular el propagador p-h a estricto primer orden, no es necesario incluir la matriz  $\mathbf{B}(1)$ , y a segundo orden no es necesario incluir la matriz  $\mathbf{B}(2)$ ; es decir, estas matrices pueden calcularse a un orden inferior con respecto al PP. Lo mismo ocurre con la aproximación de tercer orden a los propagadores de polarización y p-h (Oddershede, 1978). A partir de las Ecs. (2.206) y (2.207), las contribuciones de primer y segundo orden a la autoenergía asociada al propagador p-h pueden expresarse como

$$\Sigma^{(1)}(E) = \mathbf{A}(1) \quad (2.211)$$

$$\begin{aligned} \Sigma^{(2)}(E) = & \mathbf{A}(2) + \tilde{\mathbf{C}}(1)[E\mathbf{1} - \mathbf{D}(0)]^{-1}\mathbf{C}(1) \\ & + \mathbf{B}(1)[-E\mathbf{1} - \mathbf{A}(0)]^{-1}\mathbf{B}(1) . \end{aligned} \quad (2.212)$$

La autoenergía a primer orden es equivalente a un cálculo SECI o a la aproximación Tamm-Dancoff. Si bien el propagador p-h debe ser invariante ante la transformación  $E \rightarrow -E$ , es evidente a partir de la Ec. (2.206) que su aproximación a segundo orden no lo es, por lo que no puede representarse en la forma espectral de la Ec. (2.93). Esto tiene un efecto menor en el espectro positivo de energías de excitación, aunque no sucede lo mismo con el espectro negativo de las mismas, razón por la cual el cálculo de amplitudes de transición no es muy preciso con aproximaciones que no preserven la invariancia ante la transformación  $E \rightarrow -E$ . (Oddershede et al., 1978).

Además, la componente p-h del PP calculada *luego* de determinar éste a un orden dado, incluye términos que, en un desarrollo a estricto orden del propagador p-h no aparecen. Esto se tratará más en detalle en la siguiente sección.

## 2.5 Expansión diagramática

El propagador causal puede expresarse en términos de una expansión diagramática utilizando los diagramas de Hugenholtz (Hugenholtz, 1957). Esta expansión permite identificar e interpretar las diferentes contribuciones en desarrollos perturbativos al propagador o a su autoenergía asociada (Ec. (2.212)).

El propagador p-h (en forma análoga cualquier valor medio de un operador en la

representación de Heisenberg) puede expresarse en la forma (Fetter y Walecka, 1971)

$$\begin{aligned}
 iG_{m\alpha,n\beta}(t-t') &= i\langle\langle a_{\alpha}^{\dagger}(t)a_m(t); a_n^{\dagger}(t')a_{\beta}(t') \rangle\rangle = \langle\psi_o|T[a_{\alpha}^{\dagger}(t)a_m(t)a_n^{\dagger}(t')a_{\beta}(t')]| \psi_o\rangle \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots dt_n [\langle\psi_{HF}|T[V_I(t_1) \dots V_I(t_n) \\
 &\quad \times a_{\alpha}^{\dagger}(t)a_m(t)a_n^{\dagger}(t')a_{\beta}(t')]| \psi_{HF}\rangle_L], \quad (2.213)
 \end{aligned}$$

donde  $|\psi_o\rangle$  indica el estado fundamental exacto del sistema en la representación de Heisenberg,  $|\psi_{HF}\rangle$  es el estado de HF (el cual define cuáles estados son ocupados o virtuales) y  $T$  es el operador cronológico de Wick. Los operadores con dependencia temporal dentro de la integral se expresan en la representación de interacción, como lo indica el subíndice  $I$ .

Los términos en la Ec. (2.213) se evalúan utilizando el teorema de Wick (Wick, 1950). Cada uno de las diferentes contribuciones que aparecen en el desarrollo pueden representarse en forma de diagramas, conocidos como diagramas de Feynman (Feynman, 1949). En el desarrollo sólo aparecen “diagramas unidos” (Fetter y Walecka, 1971), lo que está indicado con el subíndice  $L$  en el valor medio de la Ec. (2.213). Diagramas unidos son aquellos cuyas partes no pueden separarse sin alterar la identidad del diagrama.

La expansión de  $G(t-t')$  en diagramas unidos es totalmente equivalente al desarrollo perturbativo, ya que la Ec. (2.213) es exacta. Las reglas para la construcción de estos diagramas dependen del tipo de interacción entre partículas.

Se demuestra asimismo (Goldstone, 1957) que la corrección a la energía del

estado fundamental de un sistema se puede expresar en la forma

$$E - E_o = \langle \psi_{HF} | V \sum_{n=0}^{\infty} [(E_o - H_o)^{-1} V]^n | \psi_{HF} \rangle_L, \quad (2.214)$$

donde  $H$  está particionado en  $H_o$  y  $V$  y  $E_o$  es la energía del estado fundamental del sistema en ausencia de perturbación.

Este desarrollo perturbativo en potencias de  $V$  se puede expandir en una serie de diagramas llamados de Goldstone, quien también demostró que sólo los diagramas unidos contribuyen en el desarrollo diagramático (Goldstone, 1957). Se puede llegar a los mismos resultados a partir de una derivación en el dominio de la energía independiente del tiempo (Bartlett y Silver, 1975; Manne, 1977b).

La transformada de Fourier de la Ec. (2.213) se puede expresar, luego de evaluar las integrales temporales, en una serie de diagramas del tipo de los de Goldstone (Paldus y Cizek, 1974). De hecho, los desarrollos diagramáticos de Goldstone y de Feynman son equivalentes, no sólo para la corrección de la energía del estado fundamental, sino también para cualquier valor medio de un operador en la representación de Heisenberg (Fetter y Walecka, 1971). La Ec. (2.213) incluye diagramas disjuntos, que no dependen de la diferencia  $(t - t')$ , y que provienen del término  $E = 0$  en la transformada de Fourier de  $G(t - t')$ . Estos términos no serán considerados, conforme con la exclusión del término  $m = 0$  (que es el que genera este problema) en la Ec. (2.93).

### 2.5.1 Análisis diagramático

Las contribuciones perturbativas al propagador p-h (Ec. (2.206)) o a la autoenergía (Ec. (2.212)) se analizan mejor utilizando los diagramas de Hugenholtz (Hugenholtz, 1957), cuyo número es mucho menor que los de Goldstone para un orden determinado en la interacción electrónica.

Si bien los diagramas de Hugenholtz topológicamente distintos caracterizan todas las contribuciones a un determinado orden, para su explicitación algebraica es conveniente expandirlo en alguno de los diagramas del tipo Goldstone asociado (por ej., cfr. Brandow, 1967).

Para obtener la serie de diagramas de Hugenholtz del PP a orden  $n$ , se dibujan  $n$  puntos alineados en forma vertical, y se unen los mismos de todas las maneras posibles, con las siguientes restricciones:

- + De cada punto surgen cuatro líneas.
- + No puede haber líneas que comiencen y terminen en el mismo punto. Es decir, no puede haber bucles o "loops".
- + En la parte inferior y superior del diagrama, debe haber dos líneas con los extremos libres.
- + Se incluyen sólo diagramas irreducibles.



Diagramas irreducibles son aquellos que, expandidos en diagramas de tipo Goldstone, no pueden dividirse en dos partes removiendo simultáneamente una línea de partícula y una de agujero (Mattuck, 1967).

A partir de los diagramas anteriores, se generan todos los topológicamente diferentes que surgen de asignarle sentido ascendente o descendente a las líneas que llegan o salen de los puntos. Las líneas ascendentes serán “partículas” ( $m, n, p, \dots$ ) y las descendentes serán agujeros ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ). De cada punto deben salir y llegar dos flechas, y en las partes superior e inferior del diagrama, deben salir y llegar una flecha de cada una. Los puntos representan interacciones del tipo  $\langle ij||kl \rangle$ .

Los diagramas de primer y segundo orden de Hugenholtz de la autoenergía del propagador p-h (Oddershede y Jørgensen, 1977) se muestran en las Figuras 2.1 y 2.2 respectivamente.

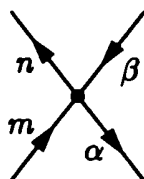


Figura 2.1: Diagrama de primer orden de la autoenergía del propagador p-h

El diagrama de la Figura 2.1 corresponde al término  $A(1)$  y los diagramas (a) y (b) de la Figura 2.2 representan diagramas renormalizados de partícula y agujero respectivamente y corresponden al término  $A(2)$ . El término  $\bar{C}(1)D(0)C(1)$  representa la interacción de los pares p-h  $m\alpha$  y  $n\beta$ , apantallada por los pares 2p-2h. Esta

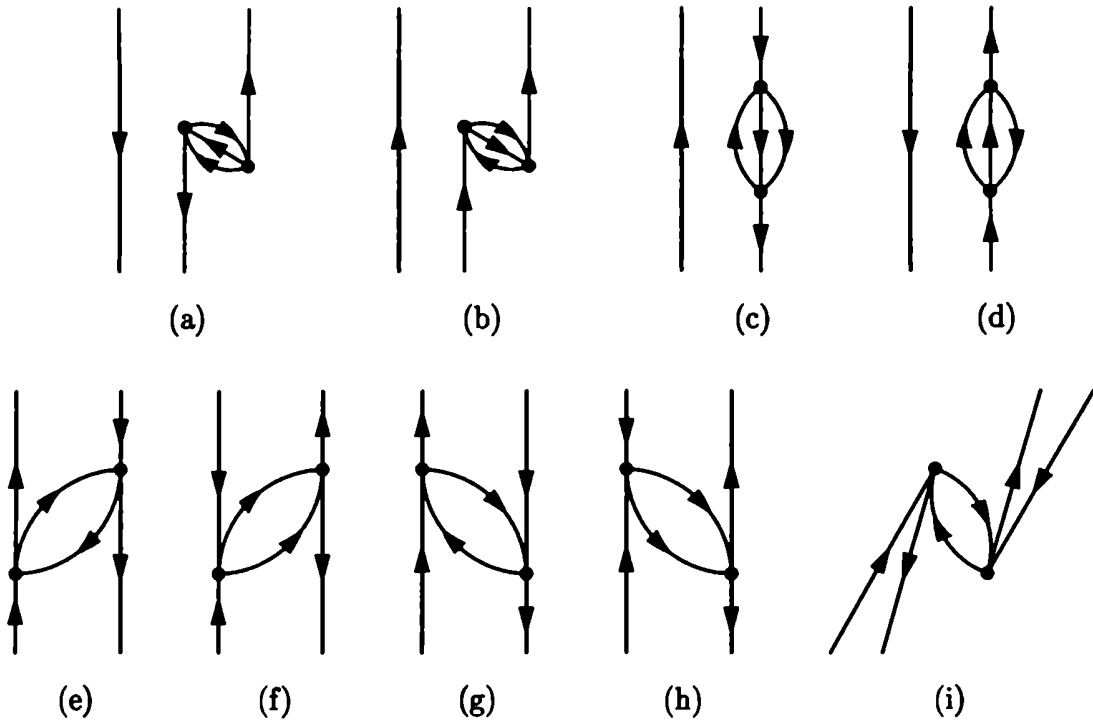


Figura 2.2: Diagramas de segundo orden de la autoenergía del propagador p-h

matriz tiene en cuenta el efecto del conjunto  $\mathbf{h}_4$  sobre el subespacio generado por  $\mathbf{h}_2$ , a través de los términos  $M_{24}$  y  $M_{42}$  (cfr. Ec. (2.191)). El diagrama (i) de la Figura 2.2 representa el término  $B(1)A(0)B(1)$ , que representa la dispersión de un par p-h.

El desarrollo de la Ec. (2.206) a tercer orden se representa por 117 diagramas de Hugenholtz (Oddershede y Jørgensen, 1977), y que son exactamente los que aparecen en la expansión diagramática de la autoenergía del propagador p-h (Paldus y Cizek, 1974; Cizek y Paldus, 1972). Es decir, se verifica que el desarrollo perturbativo del propagador es equivalente a la expansión diagramática del mismo.

## 2.5.2 Efectos colectivos

A partir de las Ecs. (2.192) y (2.203) es evidente que el PP incluye sumas a orden infinito de ciertas clases de diagramas, y que surgen de la expansión de la inversa de la matriz  $[A(0) + A(1)]$ . Esto está presente en el PP calculado a todos los órdenes, excepto cero. A órdenes mayores que dos, la inversa de nuevas matrices da origen a otras sumas infinitas de diagramas.

El PP a primer orden (cfr. Ec. (2.188)) incluye el término  $B(1)[A(0) + A(1)]^{-1}B(1)$ , el cual luego de desarrollar la inversa, da origen a la suma infinita de diagramas que se muestran en la Figura 2.3, y que representan diagramáticamente la aproximación RPA.

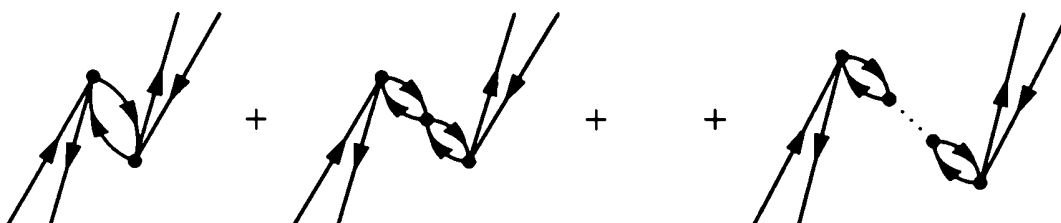


Figura 2.3: La serie de diagramas RPA

Esta serie es en algunos casos lentamente convergente, aun en sistemas finitos. Para sistemas infinitos, cada término es infinito, pero la serie converge tanto para sistemas ideales (Gell-Mann y Brueckner, 1957) como para sistemas reales (Monkhorst y Oddershede, 1973). Además, la inclusión de la serie completa es importante para la determinación de amplitudes de transición (Oddershede et al., 1975).

En el cálculo del PP a segundo orden aparece otra serie infinita generada por el término  $B(2)[A(0) + A(1)]^{-1}B(1)$ .

La suma de diagramas a orden infinito describe los *efectos colectivos* del sistema.

Es importante notar que el propagador p-h calculado a estricto primer y segundo orden no incluye efectos colectivos, como puede observarse de las Ecs. (2.211) y (2.212), los cuales aparecen recién a tercer orden. Esta diferencia se origina en realidad en el comportamiento muy diferente que ambos propagadores tienen en los polos negativos, a lo que se hizo referencia en la sección 2.4.2.

La diferencia entre ambos propagadores a primer orden es la inclusión de la matriz  $B(1)$ , que es la que da origen a la suma infinita de diagramas del tipo RPA. Teniendo en cuenta que la aproximación del propagador p-h a primer orden es equivalente a la aproximación TDA, el método RPA puede considerarse como TDA aumentado con términos que describen efectos colectivos. Asimismo, la diferencia en los resultados obtenidos a primer y segundo orden con ambos propagadores da una idea de la importancia de los efectos colectivos en el sistema (algunos ejemplos pueden consultarse en Oddershede, 1978; Oddershede et al., 1978).

## Capítulo 3

# Autoenergías del propagador partícula-agujero a partir de la ecuación de Dyson

Todo fue hecho por Él, y sin Él  
nada se hizo de lo que ha sido hecho.

*Evangelio según San Juan, 1, 4.*

...hinchid la tierra y sometedla.

*Genésis, 1, 28.*

Los diversos métodos de aproximación al PP y a la autoenergía descritos en la Introducción se basan en un particionamiento perturbativo del hamiltoniano del sistema, a partir del cual la matriz inversa de la expresión (2.120) se desarrolla a un orden dado en la repulsión electrónica.

Para esto es obviamente necesario truncar el conjunto de operadores  $\mathbf{h}$  e incluir en los sucesivos órdenes del desarrollo del PP las contribuciones perturbativas al estado fundamental del sistema.

Este esquema perturbativo aplicado al propagador partícula-agujero permite expresarlo (Ec. (2.206)) en la forma de la ecuación de Dyson (cfr. Ecs. (2.206) - (2.209)), pudiendo identificar de esta manera en la autoenergía los sucesivos órdenes en el potencial residual.

Se desarrolla a continuación un método de desacoplamiento de la ecuación de movimiento del propagador partícula-agujero, cuyo punto de partida es la Ec. (2.105), la cual se lleva a la forma de una ecuación de Dyson mediante la técnica de la proyección externa (Löwdin, 1965a).

Para la autoenergía a primer orden, se considerará el caso más general de un ensemble grand canónico de Hartree-Fock, permitiendo de esta manera el estudio de sistemas a  $T \neq 0$ , aunque dentro del esquema de partícula independiente.

A segundo y tercer orden se considerará un estado de referencia de HF. La representación del estado de referencia del sistema por un único determinante de

Slater, puede incorporar también efectos de correlación electrónica, a través de un particionamiento no convencional del hamiltoniano de muchos cuerpos (Surján et al., 1998).

Se considera una partición del hamiltoniano de acuerdo al criterio de Møller-Plesset (Møller-Plesset, 1934)

$$H = H_0 + V, \quad (3.1)$$

donde  $H_0$  tiene la forma

$$H_0 = \sum \varepsilon_r a_r^\dagger a_r - \frac{1}{2} \sum_{rs} \langle rs || rs \rangle \langle n_r \rangle \langle n_s \rangle, \quad (3.2)$$

y la perturbación se escribe como

$$V = \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs || tu \rangle a_r^\dagger a_s^\dagger a_u a_t - \sum_{rst} \langle rs || ts \rangle \langle n_s \rangle a_r^\dagger a_t + \frac{1}{2} \sum_{r,s} \langle rs || rs \rangle \langle n_r \rangle \langle n_s \rangle. \quad (3.3)$$

Este particionamiento es muy similar al de las Ecs. (2.134) y (2.135). En este caso se incluye un término constante en el hamiltoniano sin perturbar, de modo que la corrección de la energía a primer orden,  $\langle V \rangle$ , sea nula.

Dado que se estudia la autoenergía asociada con un ensemble grand canónico de HF, se utiliza el operador densidad de la Ec. (2.51).

Teniendo en cuenta que interesa calcular la autoenergía asociada con el propagador p-h, el particionamiento del hamiltoniano se complementa con el del conjunto completo de operadores  $\mathbf{h}$  definido por los superproyectores  $\hat{O}$  y  $\hat{P}$  en la forma

$$\hat{O} = |\bar{\mathbf{q}}^\dagger\rangle \langle \mathbf{q}^\dagger | \bar{\mathbf{q}}^\dagger \rangle^{-1} \langle \mathbf{q}^\dagger |, \quad (3.4)$$

$$\hat{P} = \hat{I} - \hat{O} . \quad (3.5)$$

Evidentemente,  $\hat{O}$  y  $\hat{P}$  son idempotentes ( $\hat{O}^2 = \hat{O}$ ;  $\hat{P}^2 = \hat{P}$ ), autoadjuntos y ortogonales ( $\hat{O}\hat{P} = \hat{P}\hat{O} = 0$ ).

$\hat{O}$  actúa sobre cualquier operador  $X$  en la forma

$$\hat{O}X = |\tilde{q}^\dagger\rangle\langle q^\dagger|\tilde{q}^\dagger\rangle^{-1}\langle q^\dagger|X\rangle , \quad (3.6)$$

proyectando la parte del operador  $X$  que pertenece al subespacio modelo que define a  $\hat{O}$ .

El propagador partícula-agujero  $G(E) = \langle\langle q; \tilde{q}^\dagger \rangle\rangle_E$  se puede escribir en virtud de la ecuación (2.105) como

$$G(E) = \langle q^\dagger|(E\hat{I} - \hat{H})^{-1}|\tilde{q}^\dagger\rangle , \quad (3.7)$$

pudiendo definirse el superoperador asociado al propagador en la forma

$$\hat{G}(E) = (E\hat{I} - \hat{H})^{-1} , \quad (3.8)$$

de modo que el propagador en el dominio de la energía se pueda escribir simplemente como

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \langle A^\dagger|\hat{G}(E)|B\rangle . \quad (3.9)$$

Se considera ahora la proyección externa del superoperador  $\hat{G}(E)$  en la forma

$$\hat{G}(E) = \hat{O}(E\hat{I} - \hat{H}_o - \hat{V})^{-1}\hat{O} . \quad (3.10)$$



De acuerdo a las Ecs. (3.4) y (3.7) es evidente que esta proyección externa no altera la expresión del propagador partícula-agujero, y por eso se utiliza la misma notación para  $\hat{G}(E)$  en la Ec. (3.10).

Utilizando la identidad

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1} = \mathbf{A}^{-1} + \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1}, \quad (3.11)$$

la Ec. (3.10) puede escribirse en la forma

$$\begin{aligned} \hat{G}(E) = & (E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1}\hat{O} + (E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1}\hat{O}\hat{V}(E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1}\hat{O} + \\ & + (E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1}\hat{O}\hat{V}(E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1}\hat{V}(E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1}\hat{O} + \dots, \end{aligned} \quad (3.12)$$

donde se utilizó la idempotencia de  $\hat{O}$ , i.e.,  $\hat{O}^2 = \hat{O}$  y la propiedad

$$[\hat{H}_o, \hat{O}] = 0. \quad (3.13)$$

Teniendo en cuenta que  $\hat{O} + \hat{P} = \hat{I}$ , los términos de la resolvente de  $\hat{H}_o$  que están entre superoperadores  $\hat{V}$  en la Ec. (3.12) se pueden expresar en la forma

$$(E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1} = (E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1}\hat{O} + (E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1}\hat{P} \quad (3.14)$$

$$= \hat{G}_o(E) + \hat{T}_o(E) \quad (3.15)$$

La Ec. (3.12) admite entonces un desarrollo en la forma

$$\begin{aligned} \hat{G}(E) = & \hat{G}_o(E) + \hat{G}_o(E)\hat{V}\hat{G}_o(E) + \\ & + \hat{G}_o(E)\hat{V}[\hat{G}_o(E) + \hat{T}_o(E)]\hat{V}\hat{G}_o(E) + \\ & + \hat{G}_o(E)\hat{V}[\hat{G}_o(E) + \hat{T}_o(E)]\hat{V}[\hat{G}_o(E) + \hat{T}_o(E)]\hat{V}\hat{G}_o(E) + \dots, \end{aligned} \quad (3.16)$$

donde agrupando convenientemente los términos, se puede escribir

$$\begin{aligned}\hat{G}(E) &= \hat{G}_o(E) + \hat{G}_o(E) [\hat{V} + \hat{V}\hat{T}_o(E)\hat{V} + \hat{V}\hat{T}_o(E)\hat{V}\hat{T}_o(E)\hat{V} + \dots] \hat{G}(E) \\ &= \hat{G}_o(E) + \hat{G}_o(E) [\hat{V} + \hat{V}\hat{T}(E)\hat{V}] \hat{G}(E),\end{aligned}\quad (3.17)$$

En la Ec. (3.17)  $\hat{T}(E)$  es la resolvente reducida de  $\hat{H}$  en el subespacio que define a  $\hat{P}$  y se expresa como

$$\hat{T}(E) = \hat{T}_o(E) + \hat{T}_o(E)\hat{V}\hat{T}_o(E) + \dots = \hat{T}_o(E) \left[ \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{V}\hat{T}_o(E))^n \right]. \quad (3.18)$$

Para obtener una expresión más compacta de  $\hat{T}(E)$ , llamando  $\hat{R}_o(E)$  a la resolvente de  $\hat{H}_o$  definida por

$$\hat{R}_o(E) = (E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1}, \quad (3.19)$$

se obtiene, a partir de la Ec. (3.18),

$$\begin{aligned}\hat{T}(E) &= [\hat{R}_o(E) + \hat{R}_o(E)\hat{P}\hat{V}\hat{R}_o(E) + \hat{R}_o(E)\hat{P}\hat{V}\hat{R}_o(E)\hat{P}\hat{V}\hat{R}_o(E) + \dots]\hat{P} \\ &= [\hat{R}_o(E)^{-1}(\hat{I} - \hat{R}_o(E)\hat{P}\hat{V})]^{-1}\hat{P} \\ &= [E\hat{I} - \hat{H}_o - \hat{P}\hat{V}]^{-1}\hat{P} \\ &= [E\hat{I} - \hat{H}_o\hat{O} - \hat{P}\hat{H}]^{-1}\hat{P}.\end{aligned}\quad (3.20)$$

El desarrollo en esta forma es conveniente pues evita tratar con la inversa de superoperadores que no estén definidas en todo el espacio de operadores (por ej.,  $\hat{O}$ ,  $\hat{G}_o(E)$ , etc.).

Se aplica ahora el lema (Löwdin, 1968) por el cual si un operador  $A$  cumple la condición  $[A, Q] = 0$ , donde  $Q$  es un proyector con las mismas propiedades de  $\hat{P}$ , es válida para cualquier operador  $B$  la propiedad

$$(A - QB)^{-1}Q = Q(A - QBQ)^{-1}Q = Q(A - QB)^{-1}. \quad (3.21)$$

La resolvente de la Ec. (3.20) puede escribirse entonces en la forma

$$\hat{T}(E) = \hat{P}[E\hat{I} - \hat{H}_o\hat{O} - \hat{P}\hat{H}\hat{P}]^{-1}\hat{P}. \quad (3.22)$$

Evidentemente, el término  $\hat{H}_o\hat{O}$  es totalmente espúreo, pues  $\hat{P}\hat{O} = 0$ , por lo que la resolvente reducida  $\hat{T}(E)$  se escribe como

$$\hat{T}(E) = \hat{P}[E\hat{I} - \hat{P}\hat{H}\hat{P}]^{-1}\hat{P} \quad (3.23)$$

$$= \hat{T}_o(E) + \hat{T}_o(E)\hat{V}\hat{T}(E), \quad (3.24)$$

donde se utilizaron las Ecs. (3.1) y (3.11).

En la bibliografía (cfr. Löwdin, 1968 y refs. allí citadas), usualmente se definía a  $\hat{T}(E)$  en forma más complicada como

$$\hat{T}(E) = \hat{P}[\alpha\hat{O} + \hat{P}(E - \hat{I})\hat{P}]^{-1}\hat{P}, \quad (3.25)$$

con la condición  $\alpha \neq 0$ . La forma más compacta de la Ec. (3.23) se deduce de la anterior tomando  $\alpha = E$  (Löwdin, 1965c).

Se pueden también definir los superoperadores de onda  $\hat{W}(E)$  y de reacción  $\hat{t}(E)$  en forma análoga al caso de operadores (Löwdin, 1962),

$$\hat{W}(E) = \hat{I} + \hat{T}(E)\hat{V}, \quad (3.26)$$

$$\hat{i}(E) = \hat{V}\hat{W}(E) = \hat{V} + \hat{V}\hat{T}(E)\hat{V} . \quad (3.27)$$

La Ec. (3.17) es la ecuación de Dyson escrita en el formalismo del superoperador. El superoperador de reacción es la autoenergía del sistema,

$$\hat{\Sigma} = \hat{V} + \hat{V}\hat{T}(E)\hat{V} , \quad (3.28)$$

por lo que la Ec. (3.17) se puede escribir en la forma

$$\hat{G}(E) = \hat{G}_o(E) + \hat{G}_o(E)\hat{\Sigma}(E)\hat{G}(E) . \quad (3.29)$$

Sumando a orden infinito los términos  $\hat{T}_o(E)\hat{V}$  en la Ec. (3.17), se obtiene

$$\begin{aligned} \hat{T}(E) &= (\hat{I} - \hat{T}_o(E)\hat{V})^{-1}\hat{T}_o(E) \\ &= \hat{T}_o(E)(\hat{I} - \hat{V}\hat{T}_o(E))^{-1} \end{aligned} \quad (3.30)$$

y utilizando esta expresión se deduce que

$$\hat{W}(E) = \hat{I} + \hat{T}(E)\hat{V} = (\hat{I} - \hat{O}\hat{V})^{-1} \quad (3.31)$$

$$\hat{\Sigma}(E) = \hat{V}\hat{W}(E) = (\hat{I} - \hat{V}\hat{O})^{-1}\hat{V} . \quad (3.32)$$

A partir de las Ecs. (3.28) y (3.32) se puede obtener una ecuación análoga a la (3.28) para  $\hat{T}(E)$  expresada en la forma

$$\hat{T}(E) = \hat{T}_o(E) + \hat{T}_o(E)\hat{\Sigma}(E)\hat{T}_o(E) . \quad (3.33)$$

De acuerdo a las Ecs. (3.7) y (3.10), el propagador p-h se obtiene evaluando el valor medio de la Ec. (3.17) con respecto al conjunto de operadores del subespacio

modelo que define a  $\hat{O}$ , en la forma

$$\mathbf{G}(E) = (\mathbf{q}^\dagger | \hat{G}_o(E) | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) + (\mathbf{q}^\dagger | \hat{G}_o(E) \hat{\Sigma}(E) \hat{G}(E) | \bar{\mathbf{q}}^\dagger). \quad (3.34)$$

Insertando  $\hat{I} = \hat{O} + \hat{P}$  a ambos lados de  $\hat{\Sigma}(E)$ , y considerando que en base a la Ec. (3.10)  $\hat{O}\hat{G} = \hat{G}$  y  $\hat{P}\hat{G} = 0$ , resulta

$$\mathbf{G}(E) = (\mathbf{q}^\dagger | \hat{G}_o(E) | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) + (\mathbf{q}^\dagger | \hat{G}_o(E) | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} (\mathbf{q}^\dagger | \hat{\Sigma}(E) | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} \mathbf{G}(E), \quad (3.35)$$

donde

$$\mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger} = (\mathbf{q}^\dagger | \bar{\mathbf{q}}^\dagger). \quad (3.36)$$

Para explicitar el primer término del segundo miembro de la ecuación anterior, se utiliza la técnica de la proyección interna de la Ec. (2.121) aplicada a  $\hat{G}_o(E)$ , considerando  $\mathbf{h} = \{\mathbf{q}^\dagger, \mathbf{f}\}$ :

$$\begin{aligned} (\mathbf{q}^\dagger | \hat{G}_o(E) | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) &= (\mathbf{q}^\dagger | (E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1} \hat{O} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) \\ &= (\mathbf{q}^\dagger | \bar{\mathbf{h}}) (\mathbf{h} | E\hat{I} - \hat{H}_o | \bar{\mathbf{h}})^{-1} (\mathbf{h} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) \\ &= \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger} (\mathbf{q}^\dagger | (E\hat{I} - \hat{H}_o) | \bar{\mathbf{q}}^\dagger)^{-1} \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

donde se utilizaron las igualdades  $\hat{O}\mathbf{q}^\dagger = \mathbf{q}^\dagger$ ,  $(\mathbf{q}^\dagger | \bar{\mathbf{f}}) = 0$  y la condición de que  $\mathbf{h}$  es autoestado de  $\hat{H}_o$ , de acuerdo a la Ec. (A.4) del Apéndice.

Dado que el operador densidad grand canónico de HF es de orden cero y los valores medios de la Ec. (3.37) se computan respecto a ese operador, resulta, comparando esa ecuación con la Ec. (2.139) que

$$\mathbf{G}_o(E) = \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger} (\mathbf{q}^\dagger | (E\hat{I} - \hat{H}_o) | \bar{\mathbf{q}}^\dagger)^{-1} \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger} \equiv (\mathbf{q}^\dagger | \hat{G}_o(E) | \bar{\mathbf{q}}^\dagger), \quad (3.38)$$

y por tanto de la Ec. (3.35) se obtiene

$$\hat{\Sigma}(E) = \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} (\mathbf{q}^\dagger | \hat{\Sigma}(E) | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} . \quad (3.39)$$

Esta expresión es más general que la del PE (Öhrn y Born, 1981) ya que, en ese caso

$$(\mathbf{S})_{ij} = (\mathbf{a}_i | \mathbf{a}_j) = \langle [a_i^\dagger, a_j] \rangle = \delta_{ij} ; \quad (3.40)$$

es decir,  $\mathbf{S} = \mathbf{1}$  independientemente del estado de referencia. Esto no se cumple en el caso de operadores  $\mathbf{q}^\dagger$  y  $\mathbf{q}$  (cfr. Ec. (A.2) del Apéndice).

Para obtener expresiones explícitas de  $\mathbf{G}_o(E)$  y  $\hat{\Sigma}(E)$ , se evalúa primero  $\mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}$ :

$$\begin{aligned} (\mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger})_{ij,kl} &= (\mathbf{q}_{ij}^\dagger | \mathbf{q}_{kl}^\dagger) = \langle [a_j^\dagger a_i, a_l^\dagger a_k] \rangle \\ &= \delta_{ik} \langle a_j^\dagger a_l \rangle - \delta_{jl} \langle a_k^\dagger a_i \rangle \\ &= \delta_{ik} \delta_{jl} \nu_j - \delta_{ik} \delta_{jl} \nu_i = (\nu_j - \nu_i) \delta_{ik} \delta_{jl} , \end{aligned} \quad (3.41)$$

donde  $\nu_i$  es el número de ocupación del estado  $i$  y se tuvo en cuenta la Ec. (2.52).

La matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}$  es diagonal al igual que su inversa y sus elementos diagonales resultan

$$\mathbf{S}_{ij,ij} = \nu_j - \nu_i . \quad (3.42)$$

Para el cálculo de  $\mathbf{G}_o(E)$  hay que tener en cuenta que

$$\hat{H}_o \mathbf{q}_{ij}^\dagger = (\varepsilon_i - \varepsilon_j) \mathbf{q}_{ij}^\dagger , \quad (3.43)$$

de acuerdo a la Ec. (A.4).

La acción de  $\hat{H}_o$  sobre  $\mathbf{q}^\dagger$  se puede escribir entonces en forma matricial como

$$\hat{H}_o|\bar{\mathbf{q}}^\dagger\rangle = |\bar{\mathbf{q}}^\dagger\rangle\mathbf{A}(0) , \quad (3.44)$$

donde  $\mathbf{A}(0)$  fue definida en la Ec. (2.189).

De esta forma, reemplazando la Ec. (3.44) en la Ec. (3.38) se obtiene la expresión para  $\mathbf{G}_o(E)$  en la forma

$$\mathbf{G}_o(E) = \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger} \left[ \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger} (E\mathbf{I} - \mathbf{A}(0)) \right]^{-1} \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger} = \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger} [E\mathbf{I} - \mathbf{A}(0)]^{-1} , \quad (3.45)$$

cuyos elementos son

$$(\mathbf{G}_o(E))_{ij,kl} = (\nu_j - \nu_i)(E - \varepsilon_i + \varepsilon_j)^{-1} \delta_{ij} \delta_{jl} \quad (3.46)$$

por ser ambas matrices diagonales.

Los polos de  $\mathbf{G}_o(E)$  son las diferencias de energías entre estados de una partícula. Evidentemente, en el caso de un estado puro, los números de ocupación se reducen a cero o uno, y los operadores del conjunto  $\mathbf{q}^\dagger$  tienen la forma

$$\mathbf{q}_{m\alpha}^\dagger = \mathbf{a}_m^\dagger \mathbf{a}_\alpha , \quad (3.47)$$

mientras que los elementos de  $\mathbf{G}_o(E)$  serán

$$(\mathbf{G}_o(E))_{m\alpha,n\beta} = (E - \varepsilon_m + \varepsilon_\alpha)^{-1} \delta_{\beta\alpha} \delta_{mn} . \quad (3.48)$$

En el caso general de números de ocupación fraccionarios, una forma no redundante de definir al conjunto  $\mathbf{q}^\dagger$  es en la forma (Linderberg y Öhrn, 1973)

$$\mathbf{q}_{ij}^\dagger = \mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{a}_j \quad \text{para } n_i < n_j ; \quad (3.49)$$

De esta manera, la norma definida como  $(\mathbf{q}_{ij}^\dagger | \mathbf{q}_{ij}^\dagger)$  resulta, de acuerdo a la Ec. (3.36), mayor que cero.

Conforme a las Ecs. (3.39) y (3.28), la matriz de la autoenergía del sistema se expresa en la forma

$$\Sigma(E) = \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} (\mathbf{q}^\dagger | \hat{\mathbf{V}} + \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{T}}(E) \hat{\mathbf{V}} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} , \quad (3.50)$$

y considerando la Ec. (3.18), los dos órdenes más bajos a la autoenergía en el potencial residual se expresan como

$$\Sigma^{(1)}(E) = \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} (\mathbf{q}^\dagger | \hat{\mathbf{V}} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} , \quad (3.51)$$

$$\Sigma^{(2)}(E) = \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} (\mathbf{q}^\dagger | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{T}}_o(E) \hat{\mathbf{V}} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} . \quad (3.52)$$

Nótese nuevamente que estas expresiones son más generales que las del PE, donde se considera  $\mathbf{S} = \mathbf{1}$ .

Evaluando primero  $\hat{\mathbf{V}} \mathbf{q}_{kl}^\dagger$ , resulta

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{V}} \mathbf{q}_{kl}^\dagger &= \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs || tu \rangle [a_r^\dagger a_s^\dagger a_u a_t, a_k^\dagger a_l] - \sum_{rst} \langle rs || ts \rangle \nu_s [a_r^\dagger a_t, a_k^\dagger a_l] \\ &= \frac{1}{4} \sum_{rst} [\langle rs || kt \rangle a_r^\dagger a_s^\dagger a_t a_l + \langle rl || st \rangle a_k^\dagger a_r^\dagger a_t a_s] - \\ &\quad - \sum_{rs} [\langle rs || ks \rangle \nu_s a_r^\dagger a_l - \langle ls || rs \rangle \nu_s a_k^\dagger a_r] , \end{aligned} \quad (3.53)$$

donde se utilizaron las Ecs. (A.2) y (A.3) del Apéndice.



El conmutador que resta determinar es

$$\begin{aligned}
[\mathbf{q}_{ij}, \hat{\mathbf{V}}\mathbf{q}_{kl}^\dagger] &= \frac{1}{2} \sum_{rst} \left( \langle rs||kt \rangle [a_j^\dagger a_i, a_r^\dagger a_s^\dagger a_t a_l] + \langle rl||st \rangle [a_j^\dagger a_i, a_k^\dagger a_r^\dagger a_t a_s] \right) - \\
&\quad - \sum_{rs} \nu_s \left( \langle rs||ks \rangle [a_j^\dagger a_i, a_r^\dagger a_l] - \langle ls||rs \rangle [a_j^\dagger a_i, a_k^\dagger a_r] \right) . \quad (3.54)
\end{aligned}$$

Antes de proseguir, es conveniente evaluar los valores medios de los conmutadores que aparecen en la Ec. (3.54) respecto del operador grand canónico de HF. Utilizando las Ecs. (2.53) y Ecs. (A.2) y (A.3) del Apéndice, resulta

$$\langle [a_i^\dagger a_j, a_k^\dagger a_l] \rangle = \delta_{ij} \delta_{jk} (\nu_i - \nu_j) , \quad (3.55)$$

$$\begin{aligned}
\langle [a_i^\dagger a_j, a_r^\dagger a_s^\dagger a_t a_u] \rangle &= (\nu_t \nu_u - \nu_r \nu_s) [\delta_{iu} (\delta_{rj} \delta_{st} - \delta_{rt} \delta_{sj}) \\
&\quad + \delta_{it} (\delta_{ru} \delta_{sj} - \delta_{rj} \delta_{su})] . \quad (3.56)
\end{aligned}$$

Entonces, evaluando el valor medio de la expresión (3.54), usando las Ecs. (3.55) y (3.56) resulta

$$\langle \mathbf{q}_{ij}^\dagger | \hat{\mathbf{V}} | \mathbf{q}_{kl}^\dagger \rangle = \langle [\mathbf{q}_{ij}, \hat{\mathbf{V}}\mathbf{q}_{kl}^\dagger] \rangle = \langle il||kj \rangle (\nu_k - \nu_l) (\nu_j - \nu_i) . \quad (3.57)$$

En el caso de considerar un estado puro con números de ocupación enteros,  $i$  y  $k$  se referirán a índices de OMs virtuales ( $\nu = 0$ ) y  $j$  y  $l$  a OMs ocupados ( $\nu = 1$ ). La matriz definida por la Ec. (3.57) es una generalización de la matriz  $\mathbf{A}(1)$  definida por las Ec. (2.158), no restringida en este caso a números de ocupación enteros, y expresada como

$$[\mathbf{A}(1)]_{ij,kl} \equiv \langle \mathbf{q}_{ij}^\dagger | \hat{\mathbf{V}} | \mathbf{q}_{kl}^\dagger \rangle = \langle il||kj \rangle , \quad (3.58)$$

pudiendo entonces escribir la Ec. (3.57) como

$$(\mathbf{q}_{ij}^\dagger | \hat{V} | \mathbf{q}_{kl}^\dagger) = (\nu_j - \nu_i) [\mathbf{A}(1)]_{ij,kl} (\nu_k - \nu_l) \quad (3.59)$$

Utilizando la Ec. (3.41), la Ec. (3.59) se puede escribir en forma matricial en la forma

$$(\mathbf{q} | \hat{V} | \tilde{\mathbf{q}}^\dagger) = \mathbf{S} \mathbf{A}(1) \mathbf{S} \quad , \quad (3.60)$$

donde

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}} \quad (3.61)$$

La autoenergía a primer orden se escribe entonces, en virtud de las Ecs. (3.39) y (3.60), como

$$\Sigma(E) = \mathbf{S}^{-1} [\mathbf{S} \mathbf{A}(1) \mathbf{S}] \mathbf{S}^{-1} = \mathbf{A}(1) \quad (3.62)$$

Este resultado coincide con la autoenergía a primer orden en el caso de un estado de referencia puro (Oddershede y Jørgensen, 1977; Jørgensen y Simons, 1981), pudiendo concluir que a primer orden, la autoenergía no depende en su expresión formal del tipo de ensemble, siempre que éste sea de partícula independiente.

Los cálculos de contribuciones a segundo orden de la autoenergía se realizan considerando un estado de referencia puro de HF. Es conveniente simplificar previamente los productos de superoperadores, de forma de reducir al máximo el cálculo de conmutadores. Para ello, se expresa  $\hat{P}$ , el complemento de  $\hat{O}$ , en la forma

$$\hat{P} = \hat{P}_{\mathbf{q}} + \hat{P}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}} + \hat{P}_{\mathbf{q} \mathbf{q}} + \dots \quad , \quad (3.63)$$

donde

$$\begin{aligned}
\hat{P}_q &= |\bar{q}\rangle\langle q| , \\
\hat{P}_{q^\dagger q^\dagger} &= |\widetilde{q^\dagger q^\dagger}\rangle\langle q^\dagger q^\dagger| , \\
\hat{P}_{qq} &= |\widetilde{qq}\rangle\langle qq| , \\
&=
\end{aligned}
\tag{3.64}$$

Para el estado de referencia de HF, los elementos del conjunto  $\mathbf{h}$  son ortonormales; por ello no aparece la matriz métrica en la expresión de los proyectores de la Ec. (3.64), y además se verifica que  $\hat{P}\hat{O} = 0$ .

Introduciendo el superoperador  $\hat{I}$  a ambos lados de  $\hat{T}_o(E)$  resulta

$$\begin{aligned}
\hat{I}\hat{T}_o(E)\hat{I} &= (\hat{O} + \hat{P})(E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1}\hat{P}(\hat{O} + \hat{P}) \\
&= \hat{P}(E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1}\hat{P} = \hat{P}\hat{R}_o(E)\hat{P} ,
\end{aligned}
\tag{3.65}$$

donde se tuvo en cuenta que

$$\hat{O}(E\hat{I} - \hat{H}_o)^{-1}\hat{P} = 0 ,
\tag{3.66}$$

pues  $[\hat{H}_o, \hat{O}] = 0$ .

El valor medio de la Ec. (3.52) se puede expresar utilizando la Ec. (3.65) como

$$\langle q^\dagger | \hat{V}\hat{T}_o(E)\hat{V} | \bar{q}^\dagger \rangle = \langle q^\dagger | \hat{V}\hat{P}\hat{R}_o(E)\hat{P}\hat{V} | \bar{q}^\dagger \rangle .
\tag{3.67}$$

Antes de proseguir es conveniente notar que

$$\langle \mathbf{h}_6 | \hat{V} | \bar{q}^\dagger \rangle = \langle q^\dagger | \hat{V} | \tilde{\mathbf{h}}_6 \rangle = 0
\tag{3.68}$$

ya que, como  $V$  es un operador que incluye términos de uno y dos cuerpos únicamente, su conmutador con  $q$  o  $q^\dagger$  es de dos cuerpos y no puede conectar el estado fundamental de HF con estados triplemente excitados generados por  $h_6$ . Lo mismo vale para valores medios que involucren operadores  $h_{2n}$ , con  $n > 3$ . Esto indica que la acción de  $\hat{P}$  en la Ec. (3.67) se puede representar por la suma de los tres proyectores definidos explícitamente en las Ecs. (3.64). Esto no representa ningún tipo de aproximación, ya que está determinado por el uso del estado de referencia de HF.

Además, cualquiera de estos tres proyectores es invariante ante la acción de  $\hat{H}_0$ , y por lo tanto de  $\hat{R}_0(E)$ . Teniendo en cuenta que  $\hat{P}_i \hat{P}_j = \hat{P}_i \delta_{ij}$  (donde  $i$  y  $j$  se refieren a los índices de los proyectores de las Ecs. (3.64)), resulta entonces que

$$\begin{aligned}
(\mathbf{q}^\dagger | \hat{V} \hat{T}_0(E) \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) &= (\mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}) (\mathbf{q} | \hat{R}_0(E) | \bar{\mathbf{q}}) (\mathbf{q} | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) \\
&+ (\mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{R}_0(E) | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) \\
&+ (\mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \widetilde{\mathbf{q} \mathbf{q}}) (\mathbf{q} \mathbf{q} | \hat{R}_0(E) | \widetilde{\mathbf{q} \mathbf{q}}) (\mathbf{q} \mathbf{q} | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) .
\end{aligned} \tag{3.69}$$

El término  $(\mathbf{q} \mathbf{q} | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger)$  es cero puesto que

$$(\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j | \hat{V} | \mathbf{q}_k^\dagger) = \langle HF | [\mathbf{q}_j^\dagger \mathbf{q}_i^\dagger, [V, \mathbf{q}_k^\dagger]] | HF \rangle = 0 , \tag{3.70}$$

donde se tuvo en cuenta que  $\langle HF | \mathbf{q}^\dagger = 0$  y que  $V$  es un operador de dos cuerpos.

La expresión de la Ec. (3.69) se restringe entonces a los dos primeros términos del segundo miembro.

Considerando OMs reales y que el valor medio se hace respecto al estado fundamental de HF, de acuerdo a las Ecs. (2.197), (2.198), (2.201) y (2.202), se pueden

identificar las matrices de la Ec. (3.69) en la forma

$$(\mathbf{q}|\hat{V}|\bar{\mathbf{q}}^\dagger) = (\mathbf{q}^\dagger|\hat{V}|\bar{\mathbf{q}}) = \mathbf{B}(1) , \quad (3.71)$$

$$(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger|\hat{R}_o(E)|\widetilde{\mathbf{q}}^\dagger\mathbf{q}^\dagger) = [E\mathbf{I} - \mathbf{D}(0)]^{-1} , \quad (3.72)$$

$$(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger|\hat{V}|\bar{\mathbf{q}}^\dagger) = \mathbf{C}(1) , \quad (3.73)$$

donde se utilizaron la expresiones (A.1) y (A.4) del Apéndice.

Para calcular  $(\mathbf{q}|\hat{R}_o(E)|\bar{\mathbf{q}})$  se procede en forma análoga a la Ec. (3.37), obteniéndose

$$(\mathbf{q}|\hat{R}_o(E)|\bar{\mathbf{q}}) = \mathbf{S}_{\mathbf{q}\mathbf{q}}(\mathbf{q}|E\hat{\mathbf{I}} - \hat{H}_o|\bar{\mathbf{q}})^{-1}\mathbf{S}_{\mathbf{q}\mathbf{q}} . \quad (3.74)$$

Teniendo en cuenta que

$$\mathbf{S}_{\mathbf{q}\mathbf{q}} = (\mathbf{q}|\bar{\mathbf{q}}) = -\mathbf{1} , \quad (3.75)$$

y

$$(\mathbf{q}|\hat{H}_o|\bar{\mathbf{q}}) = (\mathbf{q}^\dagger|\hat{H}_o|\bar{\mathbf{q}}^\dagger) , \quad (3.76)$$

la Ec. (3.74) se escribe como

$$(\mathbf{q}|\hat{R}_o(E)|\bar{\mathbf{q}}) = [-E\mathbf{1} - \mathbf{A}(0)]^{-1} . \quad (3.77)$$

Para el caso de un estado de referencia de HF se verifica también, utilizando el teorema de Brillouin, que

$$(\mathbf{q}^\dagger|\hat{V}|\widetilde{\mathbf{q}}^\dagger\mathbf{q}^\dagger) = \tilde{\mathbf{C}}(1) . \quad (3.78)$$

La Ec. (3.78) no surge directamente de la Ec. (3.73), ya que generalmente el superoperador no es hermítico.

Con las consideraciones hechas, la expresión para  $\Sigma^{(2)}$  de la Ec. (3.52) se puede escribir en la forma

$$\Sigma^{(2)}(E) = \mathbf{B}(1)[-EI - \mathbf{A}(0)]^{-1}\mathbf{B}(1) + \tilde{\mathbf{C}}(1)[EI - \mathbf{D}(0)]^{-1}\mathbf{C}(1) , \quad (3.79)$$

donde se consideró

$$\mathbf{S}_{q^\dagger q^\dagger} = \mathbf{1} . \quad (3.80)$$

Esta ecuación coincide con la expresión de la autoenergía del propagador  $p$ - $h$  de la Ec. (2.211), salvo por el término  $\mathbf{A}(2)$ , que proviene de incluir correcciones perturbativas al estado fundamental del sistema. Por otro lado, es evidente que  $\Sigma(E)$  calculada de esta forma no incluye efectos colectivos del sistema.

Utilizando las reglas de conmutación del Apéndice, se obtienen las siguientes expresiones para las matrices de la Ec. (3.79):

$$\mathbf{B}(1)_{m\alpha, n\beta} = \langle \psi_{HF} | [q_{m\alpha}^\dagger, [\mathbf{V}, q_{n\beta}]] | \psi_{HF} \rangle = \langle \alpha\beta || n\bar{m} \rangle , \quad (3.81)$$

$$\mathbf{D}(0)_{man\beta, p\gamma q\sigma} = (\varepsilon_m + \varepsilon_n - \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta)\delta_{mp}\delta_{nq}\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\sigma} , \quad (3.82)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{C}(1)_{man\beta, p\gamma} &= (q_{m\alpha}^\dagger q_{n\beta}^\dagger | \hat{\mathbf{V}} | q_{p\gamma}^\dagger) = \langle \psi_{HF} | [q_{n\beta} q_{m\alpha}, [\mathbf{V}, q_{p\gamma}^\dagger]] | \psi_{HF} \rangle \\ &= \langle m\gamma || \beta\alpha \rangle \delta_{np} - \langle n\gamma || \beta\alpha \rangle \delta_{mp} + \\ &\quad + \langle n\bar{m} || p\alpha \rangle \delta_{\alpha\beta} - \langle n\bar{m} || p\beta \rangle \delta_{\alpha\gamma} . \end{aligned} \quad (3.83)$$

Finalmente, la autoenergía se segundo orden se puede expresar como

$$\begin{aligned}
\Sigma_{n\alpha, m\beta}^{(2)}(E) = & 2 \sum_{\gamma\sigma p} \frac{\langle \sigma\gamma || p\alpha \rangle \langle p\beta || \sigma\gamma \rangle}{(E + \varepsilon_\sigma + \varepsilon_\gamma - \varepsilon_p - \varepsilon_n)} \delta_{mn} - \\
& - 2 \sum_{\gamma p q} \frac{\langle n\gamma || qp \rangle \langle qp || m\gamma \rangle}{(E + \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\gamma - \varepsilon_p - \varepsilon_q)} \delta_{\alpha\beta} - \\
& - 2 \sum_{\gamma\sigma} \frac{\langle \sigma\gamma || m\alpha \rangle \langle n\beta || \sigma\gamma \rangle}{(E + \varepsilon_\sigma + \varepsilon_\gamma - \varepsilon_m - \varepsilon_n)} - \\
& - 2 \sum_{p q} \frac{\langle n\beta || qp \rangle \langle qp || m\alpha \rangle}{(E + \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \varepsilon_p - \varepsilon_q)} + \\
& + 4 \sum_{\gamma p} \frac{\langle \beta\gamma || p\alpha \rangle \langle np || m\gamma \rangle}{(E + \varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma - \varepsilon_p - \varepsilon_n)} + \\
& + 4 \sum_{\gamma p} \frac{\langle n\gamma || mp \rangle \langle p\beta || \alpha\gamma \rangle}{(E + \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\gamma - \varepsilon_p - \varepsilon_m)} - \\
& - \sum_{\gamma p} \frac{\langle pm || \alpha\gamma \rangle \langle \gamma\beta || mp \rangle}{(E + \varepsilon_p - \varepsilon_\gamma)}. \tag{3.84}
\end{aligned}$$

El uso de los proyectores elementales en los cuales se descompone  $\hat{P}$  (Ecs. (3.63) y (3.64)), así como la Ec. (3.68), permite calcular fácilmente la contribución de tercer orden a la autoenergía.

De acuerdo a las Ecs. (3.18) y (3.50), considerando que  $\mathbf{q}^\dagger$  forma un conjunto ortonormal, la contribución de tercer orden a la autoenergía se expresa en la forma

$$\Sigma^{(3)}(E) = (\mathbf{q}^\dagger | \hat{V} \hat{T}_o(E) \hat{V} \hat{T}_o(E) \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger), \tag{3.85}$$

y reemplazando  $\hat{T}_o(E)$  por su expresión de la Ec. (3.65) resulta

$$\Sigma^{(3)}(E) = (\mathbf{q}^\dagger | \hat{V} \hat{P} \hat{R}_o(E) \hat{P} \hat{V} \hat{P} \hat{R}_o(E) \hat{P} \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger). \tag{3.86}$$

Teniendo en cuenta las Ecs. (3.68) y (3.70), el primer  $\hat{P}$  y el último  $\hat{P}$  en la Ec. (3.86) se pueden sustituir por

$$\hat{P} = \hat{P}_q + \hat{P}_{q^\dagger q^\dagger} ; \quad (3.87)$$

considerando además que

$$\hat{P}\hat{R}_o(E)\hat{P} = \hat{P}\hat{R}_o(E) , \quad (3.88)$$

pues  $\hat{R}_o(E)$  y  $\hat{P}$  conmutan, la autoenergía a tercer orden se puede expresar como

$$\begin{aligned} \Sigma^{(3)}(E) = & (\mathbf{q}^\dagger|\hat{V}|\bar{\mathbf{q}})(\mathbf{q}|\hat{R}_o(E)\hat{V}\hat{R}_o(E)|\bar{\mathbf{q}})(\mathbf{q}|\hat{V}|\bar{\mathbf{q}}^\dagger) + \\ & + (\mathbf{q}^\dagger|\hat{V}|\bar{\mathbf{q}})(\mathbf{q}|\hat{R}_o(E)\hat{V}\hat{R}_o(E)|\widetilde{\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger})(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger|\hat{V}|\bar{\mathbf{q}}^\dagger) + \\ & + (\mathbf{q}^\dagger|\hat{V}|\widetilde{\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger})(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger|\hat{R}_o(E)\hat{V}\hat{R}_o(E)|\bar{\mathbf{q}})(\mathbf{q}|\hat{V}|\bar{\mathbf{q}}^\dagger) + \\ & + (\mathbf{q}^\dagger|\hat{V}|\widetilde{\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger})(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger|\hat{R}_o(E)\hat{V}\hat{R}_o(E)|\widetilde{\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger})(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger|\hat{V}|\bar{\mathbf{q}}^\dagger) . \end{aligned} \quad (3.89)$$

Los elementos del conjunto  $\mathbf{h} = \{\mathbf{q}^\dagger, \mathbf{q}, \mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger, \dots\}$  son autoestados de  $\hat{R}_o(E)$ , pues lo son de  $\hat{H}_o$  (ver Ec. (A.4)). Por lo tanto, cualquier elemento  $\mathbf{b}$  de ese conjunto satisface

$$\begin{aligned} \hat{R}_o(E)|\bar{\mathbf{b}}\rangle & = \hat{R}_o(E)|\bar{\mathbf{b}}\rangle = \hat{P}_b\hat{R}_o(E)|\bar{\mathbf{b}}\rangle \\ & = |\bar{\mathbf{b}}\rangle(\bar{\mathbf{b}}|\hat{R}_o(E)|\bar{\mathbf{b}}\rangle) , \end{aligned} \quad (3.90)$$

y una ecuación análoga para  $|\mathbf{b}\rangle\hat{R}_o(E)$ . Por lo tanto, la Ec. (3.89) se puede escribir como



$$\begin{aligned}
\Sigma^{(3)} = & (\mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}) (\mathbf{q} | \hat{R}_o(E) | \bar{\mathbf{q}}) (\mathbf{q} | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}) (\mathbf{q} | \hat{R}_o(E) | \bar{\mathbf{q}}) (\mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) + \\
& + (\mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}) (\mathbf{q} | \hat{R}_o(E) | \bar{\mathbf{q}}) (\mathbf{q} | \hat{V} | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{R}_o(E) | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) + \\
& + (\mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{R}_o(E) | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}) (\mathbf{q} | \hat{R}_o(E) | \bar{\mathbf{q}}) (\mathbf{q} | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) + \\
& + (\mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{R}_o(E) | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{R}_o(E) | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) .
\end{aligned} \tag{3.91}$$

Pero por las Ecs. (3.70) y (A.1) del Apéndice,

$$(\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}) = 0 ; \tag{3.92}$$

y además, para un estado de referencia de HF también se cumple que

$$(\mathbf{q} | \hat{V} | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) = 0 . \tag{3.93}$$

por lo que el segundo y tercer término de la Ec. (3.91) se anulan.

De este modo, identificando las matrices de la Ec. (3.91) de acuerdo a las Ecs. (3.71) a (3.73), (3.77) y (3.58) y definiendo la matriz

$$\mathbf{D}(1) = (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) , \tag{3.94}$$

la contribución de tercer orden a la autoenergía se puede escribir finalmente como

$$\begin{aligned}
\Sigma^{(3)}(E) = & \mathbf{B}(1) [-E\mathbf{1} - \mathbf{A}(0)]^{-1} \mathbf{A}(1) [-E\mathbf{1} - \mathbf{A}(0)]^{-1} \mathbf{B}(1) + \\
& + \tilde{\mathbf{C}}(1) [E\mathbf{I} - \mathbf{D}(0)]^{-1} \mathbf{D}(1) [E\mathbf{I} - \mathbf{D}(0)]^{-1} \mathbf{C}(1) .
\end{aligned} \tag{3.95}$$

De esta manera, se evidencia que el cálculo de la autoenergía desarrollada en sucesivos órdenes del superoperador  $\hat{T}(E)$  permite identificar fácilmente el orden perturbativo como potencias del potencial  $V$ , y provee correcciones a todos los órdenes en ese potencial. La única suposición hecha a priori en este desarrollo es la consideración de un estado de referencia de HF. La presencia en el desarrollo de sólo operadores de los conjuntos  $\mathbf{q}$  y  $\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger$  es consecuencia de esa elección del estado fundamental. Por otro lado, este desarrollo no incluye en forma directa efectos colectivos, sino sólo los términos correspondientes a dichos efectos presentes en el orden considerado.

Si se truncase a priori el proyector  $\hat{P}$  (por ej. incluyendo sólo los términos h-p, 2h-2p, 2p-2h) pero no haciendo ningún desarrollo perturbativo de  $\hat{T}(E)$  y calculando las matrices involucradas a un orden dado, se obtendrían expresiones similares a las de la Ec. (2.206), que incluyen efectos colectivos.

En el desarrollo presentado en este Capítulo, la corrección a primer orden a la autoenergía resulta independiente de la energía, como en el caso del PE (Born y Öhrn, 1978; Öhrn y Born, 1981). La corrección de segundo orden, contiene 7 de los 9 diagramas de segundo orden de la Figura 2.2, correspondientes a las figuras (c) a (i). Por tanto, este método incluye todos los diagramas de segundo orden consistente con el estado de referencia utilizado. El último término de la Ec. (3.84) es el primer diagrama de la serie infinita RPA, ilustrada en la Figura 2.3.

Los dos diagramas no incluidos, (a) y (b) de la Figura 2.2, corresponden a correcciones perturbativas introducidas en el estado de referencia.

A tercer orden, la contribución a la autoenergía coincide con el método perturbativo y con el desarrollo diagramático para el estado de referencia elegido (Oddershede y Jørgensen, 1977). De los 117 diagramas que representan la autoenergía en un desarrollo consistente a tercer orden, la Ec. (3.95) contiene los 27 correspondientes al estado de referencia de HF.

El primer término de la Ec. (3.95) representa el segundo diagrama de la serie RPA (Figura 2.3). El último término se corresponde con los otros 26 diagramas, que representan la interacción de pares p-h apantallados por pares 2p-2h.

## Capítulo 4

# Aproximantes racionales al propagador de polarización

Per correr miglior acque alza le vele  
omai la navicella del mio ingegno,  
che lascia dietro a sé mar sì crudele.

Dante, *Divina Commedia*, Purgatorio, Canto I.

Hasta ahora se han considerado dos métodos de aproximación al propagador y a su autoenergía asociada.

El esquema perturbativo visto en el Capítulo 2 permite calcular el PP consistente a un orden determinado, truncando el conjunto de operadores  $\mathbf{h}$  de la Ec. (2.172) de modo de asegurar el cálculo a ese orden. El estado fundamental del sistema también se aproxima de modo de garantizar la consistencia en el desarrollo perturbativo.

No obstante, aunque ya a primer orden se incluyen efectos colectivos del sistema, sólo pueden evaluarse efectos en los cuales intervengan los operadores del subconjunto  $\mathbf{h}$  considerado; y además, estos efectos colectivos deben estar presente en el orden considerado o alguno anterior. Para evaluar nuevos efectos colectivos, es necesario extender el subconjunto de operadores o extender el desarrollo a un orden superior.

El propagador p-h, si bien para su cálculo a un orden dado requiere un menor número de matrices que las correspondientes al cálculo del PP al mismo orden, incluye efectos colectivos recién a partir de tercer orden.

El cálculo de autoenergías del propagador p-h a partir de la ecuación de Dyson (Capítulo 3), en base a una expansión perturbativa en potencias del producto de superoperadores  $\hat{T}_o(E)\hat{V}$ , presenta la ventaja de poder identificar fácilmente en cada término el orden en la interacción electrónica. Incluso, si se consideran efectos de correlación en el estado de referencia, pueden identificarse en el desarrollo las distintas contribuciones al orden perturbativo, según provengan de correcciones al estado fundamental del sistema o de la interacción electrónica propiamente dicha (Bohicchio

et al., 1995).

Por otro lado, si bien el cálculo a un orden dado se representa en este método de aproximación por un número finito de términos, no incluye efectos colectivos, los que deberían obtenerse sumando ciertos términos o diagramas del desarrollo a orden infinito.

En el estudio de sistemas simples como  $\text{Li}^-$ , Be, BH y  $\text{CH}^+$ , para los cuales las series perturbativas convergen lentamente, el método SOPPA tal como se describió en la Introducción resulta insuficiente (Sauer, 1997 y referencias allí citadas). Esto sugiere que, probablemente, haya efectos colectivos representados por diagramas sumados a orden infinito que comienzan más allá del segundo orden, pero cuya contribución no es despreciable frente a los términos de segundo orden incluidos en el método SOPPA.

No obstante, encarar un cálculo completo a tercer orden, donde se estarían incluyendo innecesariamente términos cuya contribución es despreciable, puede resultar muy costoso desde el punto de vista computacional, incluso para sistemas simples, y el mismo no ha sido hasta el momento implementado.

Una posible solución a este problema sería contar con un método que permitiese, por un lado, incorporar en el cálculo de la autoenergía los efectos más importantes de nuevos subconjuntos de  $h$  en forma selectiva, de modo que no sea necesario efectuar el cálculo completo con el nuevo subconjunto; y por otro lado, que dé también cuenta de efectos colectivos. Esto requiere implementar un aproximante racional para la

autoenergía. Este método sería más económico desde el punto de vista computacional, ya que ignoraría las contribuciones despreciables que aparecen en un cálculo completo.

Para ejemplificar esto, se considera un sistema con un estado fundamental de HF con correcciones de primer orden provenientes de estados doblemente excitados (cfr. Ecs. (2.177) y (2.178)). No obstante, esta elección de estado fundamental se hace a modo de ejemplo, pues las conclusiones serán de tipo general.

Interesa calcular, a partir de las Ecs. (2.134) y (2.138) las diferentes contribuciones a la autoenergía en el caso en que  $\mathbf{b} = \mathbf{q}^\dagger$ , es decir, la autoenergía asociada al propagador p-h.

De acuerdo a la Ec. (2.134), la autoenergía del propagador p-h se puede separar en diferentes contribuciones, en la forma

$$\Sigma(E) = \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} \left\{ \sum_{i,j} [\Sigma_{f_i f_j}(E)] \right\} \mathbf{S}_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1}, \quad (4.1)$$

donde

$$\Sigma_{f_i f_j}(E) = (\mathbf{q}^\dagger | \hat{H} | \tilde{\mathbf{f}}_i) (\mathbf{f} | E \hat{I} - \hat{H} | \tilde{\mathbf{f}})_{ij}^{-1} (\mathbf{f}_j | \hat{H} | \tilde{\mathbf{q}}^\dagger). \quad (4.2)$$

Para el análisis siguiente se considera una de las contribuciones a la autoenergía representada por el término

$$\Sigma_{\mathbf{q}\mathbf{q}}(E) = (\mathbf{q}^\dagger | \hat{H} | \tilde{\mathbf{q}}) (\mathbf{f} | E \hat{I} - \hat{H} | \tilde{\mathbf{f}})_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^{-1} (\mathbf{q} | \hat{H} | \tilde{\mathbf{q}}^\dagger). \quad (4.3)$$

Eligiendo el conjunto  $\mathbf{h}$  según las Ecs. (2.110) a (2.112), resulta

$$(\mathbf{q}^\dagger | \tilde{\mathbf{q}}) = (\mathbf{q} | \tilde{\mathbf{q}}^\dagger) = 0. \quad (4.4)$$

Además, de los términos  $(\mathbf{q}^\dagger|\hat{H}|\bar{\mathbf{q}})$  y  $(\mathbf{q}|\hat{H}|\bar{\mathbf{q}}^\dagger)$  se considerarán los órdenes más bajos, es decir,

$$(\mathbf{q}^\dagger|\hat{H}|\bar{\mathbf{q}}) = (\mathbf{q}|\hat{H}|\bar{\mathbf{q}}^\dagger) = \mathbf{B}(1) , \quad (4.5)$$

de acuerdo a la Ec. (2.198).

Aunque sólo interesa el bloque  $(\mathbf{q}\mathbf{q})$  en la matriz inversa de la Ec. (4.3), es evidente que la inversa mezcla todos los elementos de la matriz  $(\mathbf{f}|E\hat{I} - \hat{H}|\bar{\mathbf{f}})$ .

Una primera aproximación es considerar  $\mathbf{f} = \mathbf{q}$ , por lo que la inversa se aproxima en la forma

$$(\mathbf{f}|E\hat{I} - \hat{H}|\bar{\mathbf{f}})_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^{-1} \simeq (\mathbf{q}|E\hat{I} - \hat{H}|\bar{\mathbf{q}})^{-1} = [-ES_1(0,2) - \mathbf{A}(0,1)]^{-1} , \quad (4.6)$$

donde se utilizó la Ec. (2.197) y el hecho de que

$$(\mathbf{q}|\bar{\mathbf{q}}) = -(\mathbf{q}^\dagger|\bar{\mathbf{q}}^\dagger) \equiv -S_1(0,2) . \quad (4.7)$$

Las matrices que involucran a  $\hat{H}$  se calculan a primer orden ya que la hermiticidad de  $\hat{H}$  está garantizada hasta el mismo orden al cual se calcula el estado fundamental (Nehrkorn et al., 1976; Oddershede y Jørgensen, 1977).

Una mejora sería considerar en la Ec. (4.3)

$$\mathbf{f} = \{\mathbf{q}, \mathbf{q}\mathbf{q}\} . \quad (4.8)$$

En ese caso, el elemento  $(\mathbf{q}\mathbf{q})$  de la inversa, utilizando la técnica de particionamiento resulta

$$(\mathbf{f}|E\hat{I} - \hat{H}|\bar{\mathbf{f}})_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^{-1} = [-ES_1 - \mathbf{A}(0,1) - \bar{\mathbf{C}}(1)[-ES_2 - \mathbf{D}(0,1)]^{-1}\mathbf{C}(1)]^{-1} , \quad (4.9)$$



donde

$$\mathbf{S}_2(0, 1, 2) = (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) = -(\mathbf{q} \mathbf{q} | \widetilde{\mathbf{q} \mathbf{q}}) , \quad (4.10)$$

$$\mathbf{D}(0, 1) = -(\mathbf{q} \mathbf{q} | \hat{H} | \widetilde{\mathbf{q} \mathbf{q}}) = (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{H} | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) . \quad (4.11)$$

La Ec. (4.9) incorpora la influencia del conjunto  $(\mathbf{q} \mathbf{q})$  en la interacción de los pares p-h en la contribución  $\Sigma_{\mathbf{q} \mathbf{q}}$  a la autoenergía. Se puede considerar que la Ec. (4.9) describe un mecanismo de transmisión directo de la interacción a través del conjunto  $\mathbf{q}$  (representado por la Ec. (4.6)) y otro indirecto de  $\mathbf{q}$  a través del conjunto  $\mathbf{q} \mathbf{q}$ .

Incluyendo en el cálculo el subconjunto  $\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger$ , es razonable pensar que si se pudieran separar en el cálculo de la inversa de la matriz involucrada la contribución directa de  $\mathbf{q}$  y las dos indirectas de  $\mathbf{q}$  a través de  $\mathbf{q} \mathbf{q}$  y  $\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger$  respectivamente, estas tres contribuciones serían más importantes que la que representaría la transmisión indirecta a través de los tres conjuntos. Y así sucesivamente, con cada nuevo conjunto de operadores que se agregase al cálculo.

Es importante remarcar que, como resultado del desarrollo precedente, aproximando convenientemente la expresión de la matriz inversa en la autoenergía se generan términos que dan cuenta de efectos colectivos, lo que no ocurre si se desarrolla el propagador p-h estrictamente a un orden dado en la repulsión electrónica.

Se presenta a continuación un método para desarrollar el término (ij) de la inversa de una matriz hermítica  $\mathbf{X}$  en la forma de una suma finita de términos, de modo de poder separar e individualizar las contribuciones a la matriz inversa de

la autoenergía que contengan efectos colectivos. Es decir, se trata de un método para obtener aproximantes racionales a la autoenergía. Posteriormente se continúa el análisis precedente del bloque ( $\mathbf{qq}$ ) de la matriz de la Ec. (4.3) con este nuevo método y se aplica el mismo al análisis del propagador de polarización en la molécula de agua.

## 4.1 La matriz inversa como suma finita de términos

### 4.1.1 Introducción al problema

Considérese una matriz simétrica  $\mathbf{X}$  de dimensión  $N$ , la cual se particiona en la forma

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{M} \\ \tilde{\mathbf{M}} & \mathbf{B} \end{pmatrix}, \quad (4.12)$$

donde  $\tilde{\mathbf{M}}$  representa la traspuesta conjugada de la matriz  $\mathbf{M}$ .

En lo que sigue se asume que los elementos de la inversa que interesa calcular son el (11) o el (12); si interesasen otros, por un reordenamiento de índices se los lleva a esa posición. La dimensión de  $\mathbf{A}$  será 1 ó 2, según interese calcular un elemento diagonal de la inversa o uno extra diagonal. La matriz  $\mathbf{A}$  también podrá representar una sub-matriz, de modo que los índices "1" y "2" serán genéricos, pudiendo representar elementos de una matriz así como sub-matrices.

La inversa de  $\mathbf{X}$ ,  $\mathbf{Y}$ , también se particiona en la forma

$$\mathbf{Y} = \begin{pmatrix} \mathbf{R} & \mathbf{S} \\ \tilde{\mathbf{S}} & \mathbf{T} \end{pmatrix}, \quad (4.13)$$

donde la dimensión de  $\mathbf{R}$  es la misma que la de  $\mathbf{A}$ .

Se supone que el elemento  $(ij)$  de  $\mathbf{R}$  admite un desarrollo *finito* en la forma

$$\mathbf{R}^{ij} = \mathbf{F}^{ij} + \sum_{\substack{k \\ k \neq i, j}}^N \mathbf{F}^{ij}(k) + \sum_{\substack{k < l \\ k, l \neq i, j}}^N \mathbf{F}^{ij}(k, l) + \sum_{\substack{k < l < m \\ k, l, m \neq i, j}}^N \mathbf{F}^{ij}(k, l, m) + \dots + \mathbf{F}^{ij}(k, l, \dots, N), \quad (4.14)$$

donde se considera

$i = j = 1$  cuando interesa calcular el elemento diagonal de la inversa ó

$i = 1, j = 2$  cuando interesa el elemento extradiagonal de la inversa.

$\mathbf{F}^{ij}$  representa la contribución al elemento  $(ij)$  de la inversa debida a elementos de la matriz  $\mathbf{X}$  que sólo tengan índices  $i$  y  $j$ . El término  $\mathbf{F}^{ij}(k)$  representa la contribución debida a elementos que sólo tengan índices  $i, j$  y  $k$ , donde  $k$  debe ser diferente de los otros índices, ya que si  $k = i$  ó  $k = j$ , esa contribución está tenida en cuenta en  $\mathbf{F}^{ij}$ . Y así análogamente con los términos siguientes. Siempre los índices de  $\mathbf{F}^{ij}(k, l, \dots)$  son todos diferentes, ya que la contribución con índices repetidos está incluida en alguna de las  $\mathbf{F}^{ij}(\dots)$  anteriores que involucran un menor número de índices. En las sumatorias de la Ec. (4.14) todos sus índices son diferentes de  $i$  y  $j$ .

Una forma de interpretar esta descomposición es considerar que  $\mathbf{F}^{ij}$  representa la interacción directa de  $i$  y  $j$  a través de un proceso o mecanismo definido por la matriz  $\mathbf{X}$ ;  $\mathbf{F}^{ij}(k)$  representa así la interacción de  $i$  y  $j$  a través de  $k$ , y así sucesivamente.  $\mathbf{F}^{ij}(k)$  incluye no sólo los términos  $i \rightarrow k \rightarrow j$ , sino todas las interacciones  $i \rightarrow j$ , pero que de alguna forma pasen necesariamente por  $k$ . Por ejemplo,  $i \rightarrow k \rightarrow i \rightarrow k \rightarrow j$ ,

etc.

Para ilustrar mejor este procedimiento se expresa  $\mathbf{X}$  como suma de una matriz diagonal  $\mathbf{X}_o$  y un resto  $\mathbf{X}_1$ , desarrollando la inversa en una serie infinita de potencias de estas dos matrices

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}_o + \mathbf{X}_1 \quad (4.15)$$

$$\mathbf{Y} \equiv \mathbf{X}^{-1} = [\mathbf{1} + \mathbf{Y}_o \mathbf{X}_1]^{-1} \mathbf{Y}_o = \mathbf{Y}_o - \mathbf{Y}_o \mathbf{X}_1 \mathbf{Y}_o + \mathbf{Y}_o \mathbf{X}_1 \mathbf{Y}_o \mathbf{X}_1 \mathbf{Y}_o - \dots \quad (4.16)$$

donde

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}_o^{-1} \quad (4.17)$$

La forma en que se van encadenando los índices de las matrices en los sucesivos productos, representan la propagación de la interacción entre  $i$  y  $j$  a través de otros elementos. En el desarrollo de la Ec. (4.14) estos términos están sumados a orden infinito, según la cantidad de índices que involucren.

Como puede verse, la idea subyacente en este método es agrupar en un único término a todas aquellas contribuciones que, en el desarrollo perturbativo tradicional, involucren al mismo conjunto de índices  $\{k, l, \dots\}$ .

Eligiendo la partición de  $\mathbf{X}$  de modo que los elementos de la diagonal sean cero, representando al término diagonal  $(\mathbf{Y}_o)_{kk}$  por puntos con el rótulo  $k$  y los elementos de  $\mathbf{X}_1$  por segmentos que unen esos puntos,  $F^{ij}(k)$  representará la suma de todos los términos de la Ec. (4.16) que se pueden representar en diagramas "ad hoc" que cumplan las siguientes condiciones:

- Deben unirse de todas las maneras posibles los puntos alineados  $i, j$  y  $k$ .
- El diagrama debe poder recorrerse comenzando en  $i$  y terminando en  $j$  (o viceversa), sin pasar dos veces por el mismo segmento.
- A cada punto llega por lo menos un segmento.
- No hay bucles cerrados que comiencen y terminen en el mismo punto, ya que  $X_{1,ii} = 0$ .

A continuación se representan los primeros diagramas del desarrollo de  $F^{ij}(k)$ .

$$F^{ij}(k) = \begin{array}{c} j \\ \bullet \\ | \\ \bullet \\ k \\ | \\ \bullet \\ i \end{array} + \begin{array}{c} j \\ \bullet \\ \curvearrowright \\ \bullet \\ k \\ \curvearrowleft \\ \bullet \\ i \end{array} + \begin{array}{c} j \\ \bullet \\ \curvearrowright \\ \bullet \\ k \\ \curvearrowleft \\ \bullet \\ i \end{array} + \begin{array}{c} j \\ \bullet \\ \curvearrowright \\ \bullet \\ k \\ \curvearrowleft \\ \bullet \\ i \end{array} + \dots \quad (4.18)$$

La cantidad de segmentos en el diagrama representa la cantidad de términos  $X_{1,ij}$  presentes en el mismo, o sea, el orden de ese diagrama en la interacción representada por  $X_1$ . Evidentemente, si la partición de  $X$  es tal que  $X_{1,ii} \neq 0$ , en la confección de los diagramas hay que incluir aquellos que también tengan bucles cerrados.

Retornando al análisis de la Ec. (4.14), en el caso en que los índices representen elementos numéricos, si interesa  $R_{11}$ , las  $F^{11}(\dots)$  serán números reales. Si interesa  $R_{12}$ , las  $F^{12}(\dots)$  serán matrices de  $2 \times 2$ , aunque sólo interesa la componente (12) de la misma. Si los índices representan submatrices, las  $F^{ij}$  serán en general matrices, aun

en el caso  $i = j$ , y por eso se conserva en el desarrollo la notación matricial para las  $\mathbf{F}$ .

Si en la matriz  $\mathbf{X}$  se modifican los elementos que contienen el índice  $k_1$ , evidentemente  $\mathbf{R}_{11}$  se modifica también. No obstante, en la Ec. (4.14) sólo se modificarán aquellos términos que involucren a  $k_1$ . Por tanto, esta descomposición provee una forma de conocer la influencia de los elementos de  $\mathbf{X}$  en los elementos de su inversa.

Asimismo, si se supone que  $\mathbf{X}$  tiene dimensión 1 y se le agregan los elementos que además tengan índice 2,  $\mathbf{R}_{11}$  se modificará, pero el término  $\mathbf{F}^{11}$  será invariante. Y así se puede seguir agregando filas y columnas hasta completar la matriz original.

Para calcular los elementos  $\mathbf{F}^{ij}$  se podría proceder a partir de una matriz de 1x1 y calcular el término  $\mathbf{F}^{11}$ ; se agrega una fila y una columna y como  $\mathbf{F}^{11}$  no se modifica, a partir de la inversa de la nueva matriz se pueden calcular los nuevos elementos  $\mathbf{F}^{ij}$ . Se agrega otra fila y otra columna, y se calculan los nuevos  $\mathbf{F}^{ij}(\dots)$ , y así sucesivamente. Un procedimiento similar fue propuesto para aplicar en forma reiterada la técnica de particionamiento para el cálculo numérico de la inversa de una matriz (Hirschfelder y Löwdin, 1959; Löwdin, 1962). No obstante, cuando aparecen las inversas de matrices de orden superior, el método no resulta muy útil, especialmente como herramienta de análisis teórico.

Aunque generalmente sólo interesa calcular las primeras contribuciones a la Ec. (4.14), el método que aquí se presenta es general y permite, en principio, calcular todos los términos.

### 4.1.2 La expansión finita

Por la técnica de particionamiento (cfr. Ecs. (2.190) y (2.191)),  $\mathbf{R}$  se puede escribir como (cuando no haya posibilidad de confusión se omitirán los supraíndices  $i$  y  $j$ )

$$\mathbf{R} = [\mathbf{A} - \mathbf{M}\mathbf{B}^{-1}\tilde{\mathbf{M}}]^{-1} = [\mathbf{I} - \mathbf{A}^{-1}\mathbf{M}\mathbf{B}^{-1}\tilde{\mathbf{M}}]^{-1}\mathbf{A}^{-1}. \quad (4.19)$$

Se supone que la matriz  $\mathbf{A}$  tiene inversa. Como  $\mathbf{A}$  es una submatriz cualquiera de  $\mathbf{X}$ , esto exige que los elementos de la diagonal sean diferentes de cero y que las matrices de  $2 \times 2$  formadas por los elementos (o submatrices)  $\mathbf{X}_{kk}$ ,  $\mathbf{X}_{kl}$  y  $\mathbf{X}_{ll}$  tengan inversa, para cualquier par de índices  $k$  y  $l$ . Esta es la única condición para la validez de esta expansión. Como muchas veces interesa el caso de matrices donde los elementos extradiagonales son de un orden menor que los de la diagonal, y éstos distintos de cero, esta suposición está justificada. Teniendo en cuenta esto, se puede desarrollar la inversa de la Ec. (4.19) en términos de una serie convergente

$$\mathbf{R} = [\mathbf{I} + \mathbf{A}^{-1}\mathbf{M}\mathbf{B}^{-1}\tilde{\mathbf{M}} + (\mathbf{A}^{-1}\mathbf{M}\mathbf{B}^{-1}\tilde{\mathbf{M}})^2 + \dots] \mathbf{A}^{-1} \equiv \mathbf{C}\mathbf{A}^{-1}. \quad (4.20)$$

Se puede suponer como una hipótesis inductiva que los elementos de la inversa de la matriz  $\mathbf{B}$  tendrán también un desarrollo como el de la Ec. (4.14), excepto que en el desarrollo de  $\mathbf{B}$  no aparecen los términos con índices  $i$  y  $j$ , siendo ésta la única diferencia en el desarrollo de las inversas de  $\mathbf{X}$  y  $\mathbf{B}$ .

Por lo tanto,  $\mathbf{MBM}^{-1}$  se expresará como

$$\mathbf{MB}^{-1}\tilde{\mathbf{M}} = \sum_k^N \mathbf{G}^{ij}(k) + \sum_{k<l}^N \mathbf{G}^{ij}(k,l) + \dots \quad (4.21)$$

Las matrices  $\mathbf{G}^{ij}$  sólo dependen de  $i$  y  $j$  a través de las matrices  $\mathbf{M}$ . En el caso que interese el elemento diagonal de la inversa, las  $\mathbf{G}^{ii}$  serán números; para el caso extra-diagonal, serán matrices de  $2 \times 2$  y en el caso de índices representando sub-matrices, serán matrices de dimensión mayor. Por esta razón, la observación hecha sobre la notación matricial de las  $\mathbf{F}^{ij}(\dots)$  se aplica también para las  $\mathbf{G}^{ij}(\dots)$ .

Se desarrolla entonces el producto  $\tilde{\mathbf{M}}\mathbf{B}\mathbf{M}$  utilizando el desarrollo de la Ec. (4.14):

$$\begin{aligned} (\mathbf{MB}^{-1}\tilde{\mathbf{M}})_{ij} &= \sum_{k,l} \mathbf{M}_{ik} (\mathbf{B}^{-1})_{kl} \tilde{\mathbf{M}}_{lj} \\ &= \sum_{k,l} \mathbf{M}_{ik} [\mathbf{F}^{kl} + \sum_{\substack{m \\ m \neq k,l}} \mathbf{F}^{kl}(m) + \sum_{\substack{m < n \\ m,n \neq k,l}} \mathbf{F}^{kl}(m,n) + \dots] \tilde{\mathbf{M}}_{lj} \quad (4.22) \end{aligned}$$

Todos los índices de las sumatorias son diferentes de  $i$  y  $j$ . El orden de los factores se conserva en consideración a que las  $\mathbf{F}^{kl}(\dots)$  representen matrices genuinas, como es el caso cuando los índices representan sub-matrices. En el caso usual de inversas de matrices numéricas, las  $\mathbf{F}^{kl}(\dots)$  serán números.

Agrupando los términos de las sumatorias y separando los casos  $k = l$  y  $k \neq l$  resulta:

$$\begin{aligned} (\mathbf{MB}^{-1}\tilde{\mathbf{M}})_{ij} &= \sum_k \mathbf{M}_{ik} [\mathbf{F}^{kk} + \sum_{\substack{m \\ m \neq k}} \mathbf{F}^{kk}(m) + \sum_{\substack{m < n \\ m,n \neq k}} \mathbf{F}^{kk}(m,n) + \dots] \tilde{\mathbf{M}}_{kj} \\ &+ \sum_{k \neq l} \mathbf{M}_{ik} [\mathbf{F}^{kl} + \sum_{\substack{m \\ m \neq k,l}} \mathbf{F}^{kl}(m) + \sum_{\substack{m < n \\ m,n \neq k,l}} \mathbf{F}^{kl}(m,n) + \dots] \tilde{\mathbf{M}}_{lj} \quad (4.23) \end{aligned}$$



ordenando las sumatorias por cantidad de índices y expresando las sumatorias de modo tal que no se repitan los mismos, resulta

$$\begin{aligned}
(\mathbf{MB}^{-1}\tilde{\mathbf{M}})_{ij} = & \sum_k \mathbf{M}_{ik}\mathbf{F}^{kk}\tilde{\mathbf{M}}_{kj} \\
& + \sum_{k<l} [\mathbf{M}_{ik}\mathbf{F}^{kk}(l)\tilde{\mathbf{M}}_{kj} + \mathbf{M}_{ik}\mathbf{F}^{kl}\tilde{\mathbf{M}}_{lj} \\
& \quad + \mathbf{M}_{il}\mathbf{F}^{ll}(k)\tilde{\mathbf{M}}_{lj} + \mathbf{M}_{il}\mathbf{F}^{lk}\tilde{\mathbf{M}}_{kj}] \\
& + \sum_{k<l<m} [\mathbf{M}_{ik}\mathbf{F}^{kk}(l,m)\tilde{\mathbf{M}}_{kj} + \mathbf{M}_{il}\mathbf{F}^{ll}(k,m)\tilde{\mathbf{M}}_{lj} \\
& \quad + \mathbf{M}_{im}\mathbf{F}^{mm}(l,k)\tilde{\mathbf{M}}_{mj} + \mathbf{M}_{ik}\mathbf{F}^{kl}(m)\tilde{\mathbf{M}}_{lj} + \mathbf{M}_{il}\mathbf{F}^{lk}(m)\tilde{\mathbf{M}}_{kj} \\
& \quad + \mathbf{M}_{ik}\mathbf{F}^{km}(l)\tilde{\mathbf{M}}_{mj} + \mathbf{M}_{il}\mathbf{F}^{lm}(k)\tilde{\mathbf{M}}_{mj} \\
& \quad + \mathbf{M}_{im}\mathbf{F}^{mk}(l)\tilde{\mathbf{M}}_{kj} + \mathbf{M}_{im}\mathbf{F}^{ml}(k)\tilde{\mathbf{M}}_{lj} + \dots
\end{aligned} \tag{4.24}$$

Comparando las Ecs. (4.21) y (4.24) se pueden identificar las matrices  $\mathbf{G}^{ij}(\dots)$  en la forma:

$$\mathbf{G}^{ij}(k) = \mathbf{M}_{ik}\mathbf{F}^{kk}\tilde{\mathbf{M}}_{kj} , \tag{4.25}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{G}^{ij}(k,l) = & \mathbf{M}_{ik}\mathbf{F}^{kk}(l)\tilde{\mathbf{M}}_{kj} + \mathbf{M}_{ik}\mathbf{F}^{kl}\tilde{\mathbf{M}}_{lj} \\
& + \mathbf{M}_{il}\mathbf{F}^{ll}(k)\tilde{\mathbf{M}}_{lj} + \mathbf{M}_{il}\mathbf{F}^{lk}\tilde{\mathbf{M}}_{kj} ,
\end{aligned} \tag{4.26}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{G}^{ij}(k,l,m) = & \mathbf{M}_{ik}\mathbf{F}^{kk}(l,m)\tilde{\mathbf{M}}_{kj} + \mathbf{M}_{il}\mathbf{F}^{ll}(k,m)\tilde{\mathbf{M}}_{lj} + \mathbf{M}_{im}\mathbf{F}^{mm}(l,k)\tilde{\mathbf{M}}_{mj} \\
& + \mathbf{M}_{ik}\mathbf{F}^{kl}(m)\tilde{\mathbf{M}}_{lj} + \mathbf{M}_{il}\mathbf{F}^{lk}(m)\tilde{\mathbf{M}}_{kj} \\
& + \mathbf{M}_{ik}\mathbf{F}^{km}(l)\tilde{\mathbf{M}}_{mj} + \mathbf{M}_{il}\mathbf{F}^{lm}(k)\tilde{\mathbf{M}}_{mj} \\
& + \mathbf{M}_{im}\mathbf{F}^{mk}(l)\tilde{\mathbf{M}}_{kj} + \mathbf{M}_{im}\mathbf{F}^{ml}(k)\tilde{\mathbf{M}}_{lj} ,
\end{aligned} \tag{4.27}$$

por lo que el término general se puede expresar como

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^{ij}(k_1, k_2, \dots, k_n) = & \sum_{\{l_1 \dots l_n\} = P\{1 \dots n\}} \mathbf{M}_{ik_{l_1}} \mathbf{F}^{k_{l_1} k_{l_1}}(k_{l_2}, \dots, k_{l_n}) \tilde{\mathbf{M}}_{k_{l_1} j} \\ & + \mathbf{M}_{ik_{l_1}} \mathbf{F}^{k_{l_1} k_{l_2}}(k_{l_3}, \dots, k_{l_n}) \tilde{\mathbf{M}}_{k_{l_2} j} \dots \end{aligned} \quad (4.28)$$

La última sumatoria se hace sobre las  $n!$  permutaciones del conjunto de números  $\{1, \dots, n\}$ .

De acuerdo a la ec (4.20),  $\mathbf{C}$  se puede expresar como

$$\mathbf{C} = \sum_{n=0}^{\infty} [\mathbf{A}^{-1} \mathbf{M} \mathbf{B}^{-1} \tilde{\mathbf{M}}]^n, \quad (4.29)$$

y utilizando la Ec. (4.21) y la expresión del desarrollo multinomial de la Ec. (A.5)

resulta:

$$\begin{aligned} \mathbf{C} &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \mathbf{A}^{-1} \left( \sum_k^N \mathbf{G}^{ij}(k) + \sum_{k<l}^N \mathbf{G}^{ij}(k, l) + \dots \right) \right]^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_k\} \{n_{kl}\} \\ \{n_{klm}\} \dots \\ \sum n_{kl\dots} = n}} \left( \frac{n!}{n_1! n_2! \dots} \prod_k [\mathbf{A}^{-1} \mathbf{G}^{ij}(k)]^{n_k} \prod_{k<l} [\mathbf{A}^{-1} \mathbf{G}^{ij}(k, l)]^{n_{kl}} \dots \right. \\ &\quad \left. \times \prod_{k<l<m} [\mathbf{A}^{-1} \mathbf{G}^{ij}(k, l, m)]^{n_{klm}} \dots \right) \\ &= \mathbf{C}_o + \sum_k^N \mathbf{C}(k) + \sum_{k<l}^N \mathbf{C}(k, l) + \dots \end{aligned} \quad (4.30)$$

Es conveniente analizar cada término de la Ec.(4.30) por separado.

Con  $n = 0$  existe un único término que corresponde a  $\mathbf{C}_o$ , por lo que

$$\mathbf{C}_o = \mathbf{1}. \quad (4.31)$$

Si se reemplaza este resultado en la Ec. (4.20), comparando con la Ec. (4.14) se pueden identificar los primeros términos del desarrollo:

$$\mathbf{F}^{ii} = \mathbf{A}^{-1} \equiv (\mathbf{A}_{ii})^{-1}, \quad (4.32)$$

$$\mathbf{F}^{ij} = (\mathbf{A}^{-1})_{ij}. \quad (4.33)$$

En el caso en que los índices indiquen elementos de una matriz, las expresiones anteriores se refieren a una relación entre números.

El siguiente término a considerar es aquel en el que todos los  $n_i$  son cero con excepción de uno, por ejemplo el  $n_p$ . Esta contribución está dada por

$$\mathbf{C}(p) = \sum_{n=1}^{\infty} [\mathbf{A}^{-1} \mathbf{G}^{ij}(p)]^n = \sum_{n=0}^{\infty} [\mathbf{A}^{-1} \mathbf{G}^{ij}(p)]^n - \mathbf{1} = [\mathbf{1} - \mathbf{A}^{-1} \mathbf{G}^{ij}(p)]^{-1} - \mathbf{1}. \quad (4.34)$$

Por lo tanto, las contribuciones a la matriz  $\mathbf{R}$  calculadas hasta ahora se pueden escribir a partir de las Ecs. (4.20), (4.31) y (4.34) como

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \left[ \mathbf{1} + \sum_p^N [(\mathbf{1} - \mathbf{A}^{-1} \mathbf{G}^{ij}(p))^{-1} - \mathbf{1}] \right] \mathbf{A}^{-1} \\ &= \mathbf{A}^{-1} + \sum_p^N [(\mathbf{A} - \mathbf{G}^{ij}(p))^{-1} - \mathbf{A}^{-1}]. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Comparando las Ecs. (4.35) y (4.14) se obtiene

$$\mathbf{F}^{ij}(k) = [\mathbf{A} - \mathbf{G}^{ij}(k)]^{-1} - \mathbf{A}^{-1}. \quad (4.36)$$

Usando las Ecs. (4.25) y (4.33), se puede escribir a  $\mathbf{F}^{ij}(k)$  en la forma

$$\mathbf{F}^{ij}(k) = [\mathbf{A} - \mathbf{M}_k^{ij} (\mathbf{A}_{kk})^{-1} \tilde{\mathbf{M}}_k^{ij}]^{-1} - \mathbf{A}^{-1}, \quad (4.37)$$

donde

$$\mathbf{M}_k^{ij} = \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{ik} \\ \mathbf{M}_{jk} \end{pmatrix}. \quad (4.38)$$

Si  $i = j$ , entonces

$$\mathbf{M}_k^{ii} = \mathbf{M}_{ik}. \quad (4.39)$$

Definiendo la matriz  $\mathbf{A}^{(ij)k}$  en la forma

$$\mathbf{A}^{(ij)k} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{M}_k^{ij} \\ \tilde{\mathbf{M}}_k^{ij} & \mathbf{A}_{kk} \end{pmatrix}, \quad (4.40)$$

y utilizando la técnica de particionamiento para calcular la matriz inversa,  $\mathbf{F}^{ij}(k)$  se puede expresar como

$$\mathbf{F}^{ij}(k) = [\mathbf{A}^{(ij)k}]_{(ij)(ij)}^{-1} - \mathbf{A}^{-1}. \quad (4.41)$$

En el caso usual que los índices se refieren a elementos de una matriz, para calcular un elemento diagonal de la inversa,  $\mathbf{F}^{ii}(k)$  se expresa como

$$\mathbf{F}^{ii}(k) = \frac{\mathbf{M}_{ik}\mathbf{M}_{ki}}{\mathbf{A}_{ii}(\mathbf{A}_{ii}\mathbf{A}_{kk} - \mathbf{M}_{ik}\mathbf{M}_{ki})} = \frac{|\mathbf{M}_{ik}|^2}{\mathbf{A}_{ii}(\mathbf{A}_{ii}\mathbf{A}_{kk} - |\mathbf{M}_{ik}|^2)}. \quad (4.42)$$

Es importante notar que si la matriz  $\mathbf{M}$  define un cierto orden perturbativo,  $\mathbf{F}^{ii}(k)$  representa una corrección de segundo orden que incluye términos sumados a orden infinito.

Los siguientes términos a considerar en la Ec. (4.30) son aquellos que incluyen dos índices diferentes  $k$  y  $l$ . El término correspondiente de la sumatoria será

$$\mathbf{C}(k, l) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\substack{n_k n_l n_{kl} \\ n_k + n_l + n_{kl} = n \\ n_k, n_l \neq n}} \frac{n!}{n_k! n_l! n_{kl}!} [\mathbf{A}^{-1} \mathbf{G}^{ij}(k)]^{n_k} [\mathbf{A}^{-1} \mathbf{G}^{ij}(l)]^{n_l} [\mathbf{A}^{-1} \mathbf{G}^{ij}(k, l)]^{n_{kl}}. \quad (4.43)$$

En la sumatoria anterior se excluyen los términos con  $n_k = n$  y  $n_l = n$  pues los mismos están tenidos en cuenta en los términos  $C(k)$  y  $C(l)$  respectivamente.

Sumando y restando los términos con  $n = 0$ ,  $n_k = n$  y  $n_l = n$ , la sumatoria anterior se puede expresar como

$$C(k, l) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_k n_l n_{kl} \\ n_k + n_l + n_{kl} = n}} \frac{n!}{n_k! n_l! n_{kl}!} [A^{-1} G^{ij}(k)]^{n_k} [A^{-1} G^{ij}(l)]^{n_l} [A^{-1} G^{ij}(k, l)]^{n_{kl}} - 1 - \sum_{n=1}^{\infty} [A^{-1} G^{ij}(k)]^n - \sum_{n=1}^{\infty} [A^{-1} G^{ij}(l)]^n \quad (4.44)$$

La segunda sumatoria del primer término del segundo miembro de la Ec. (4.44) es el desarrollo multinomial de los términos  $A^{-1} G^{ij}(\dots)$ . Por otro lado, de acuerdo a las Ecs. (4.34) y (4.37), los últimos dos términos de la Ec. (4.44) resultan

$$\sum_{n=1}^{\infty} [A^{-1} G^{ij}(k)]^n = F^{ij}(k) A . \quad (4.45)$$

De esta forma,  $C(k, l)$  se puede expresar como

$$C(k, l) = [1 - A^{-1} G^{ij}(k) - A^{-1} G^{ij}(l) - A^{-1} G^{ij}(k, l)]^{-1} - 1 - F^{ij}(k) A - F^{ij}(l) A . \quad (4.46)$$

Finalmente, de acuerdo a las Ecs. (4.20) y (4.14), se puede identificar el término  $F^{ij}(k, l)$  como

$$F^{ij}(k, l) = C(k, l) A^{-1} = [A - G^{ij}(k) - G^{ij}(l) - G^{ij}(k, l)]^{-1} - A^{-1} - F^{ij}(k) - F^{ij}(l) . \quad (4.47)$$

Como se observa,  $\mathbf{F}^{ij}(k, l)$  se expresa en función de términos calculados en pasos anteriores.

Procediendo en forma análoga, la expresión del término general se obtiene como:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}^{ij}(k_1, k_2, \dots, k_n) = & \left[ \mathbf{A} - \sum_{l=1}^n \mathbf{G}^{ij}(k_l) - \sum_{l < m}^n \mathbf{G}^{ij}(k_l, k_m) - \dots \right. \\
 & \left. - \sum_{\substack{k_{l_1} < \dots < k_{l_{n-1}} \\ \in \{k_1, k_2, \dots, k_n\}}} \mathbf{G}^{ij}(k_{l_1}, \dots, k_{l_{n-1}}) - \mathbf{G}^{ij}(k_1, k_2, \dots, k_n) \right]^{-1} \\
 & - \mathbf{A}^{-1} - \sum_{l=1}^n \mathbf{F}^{ij}(k_l) - \sum_{l < m}^n \mathbf{F}^{ij}(k_l, k_m) - \dots \\
 & - \sum_{\substack{k_{l_1} < \dots < k_{l_{n-1}} \\ \in \{k_1, k_2, \dots, k_n\}}} \mathbf{F}^{ij}(k_{l_1}, \dots, k_{l_{n-1}}) . \tag{4.48}
 \end{aligned}$$

## 4.2 Análisis del término $\Sigma_{qq}$

El análisis de la Ec. (4.3) puede replantearse en función del método de suma finita de la matriz inversa descrito en la sección anterior.

Se considera que el conjunto  $\mathbf{f}$  está definido por

$$\mathbf{f} = \{\mathbf{q}, \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger, \mathbf{q} \mathbf{q}, \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger, \mathbf{q} \mathbf{q} \mathbf{q}\} . \tag{4.49}$$

Los subconjuntos  $\mathbf{q} \mathbf{q}$  y  $\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger$  son ortogonales a  $\mathbf{q}$  para el estado de referencia considerado.

El elemento de la inversa  $(\mathbf{f} | \hat{E} \hat{1} - \hat{H} | \mathbf{f})_{qq}^{-1}$  se expresa, en función de los primeros

términos del desarrollo de la Ec. (4.14), como

$$(\mathbf{f}|E\hat{1} - \hat{H}|\tilde{\mathbf{f}})_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^{-1} = \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}} + \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{q}\mathbf{q}) + \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger) + \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{q}\mathbf{q}\mathbf{q}) + \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger) . \quad (4.50)$$

De acuerdo a la Ec. (4.32) el primero de los términos de la Ec. (4.50) se obtiene en la forma

$$\mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}} = (\mathbf{q}|E\hat{1} - \hat{H}|\tilde{\mathbf{q}})^{-1} \quad (4.51)$$

Considerando las Ecs. (4.6), (4.3) y (4.5), la Ec. (4.51) incluye la serie RPA completa de la autoenergía del propagador p-h (cfr. Ec. (2.155) y la discusión sobre efectos colectivos en el punto 2.5.2).

Si  $\mathbf{f}_i$  denota alguno de los elementos del conjunto  $\mathbf{f}$  (con excepción de  $\mathbf{q}$ ), de acuerdo a la Ec. (4.37),  $\mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{f}_i)$  se puede expresar como

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{f}_i) = & \left[ (\mathbf{q}|E\hat{1} - \hat{H}|\tilde{\mathbf{q}}) - (\mathbf{q}|E\hat{1} - \hat{H}|\tilde{\mathbf{f}}_i)(\mathbf{f}_i|E\hat{1} - \hat{H}|\tilde{\mathbf{f}}_i)^{-1}(\mathbf{f}_i|E\hat{1} - \hat{H}|\tilde{\mathbf{q}}) \right] \\ & - (\mathbf{q}|E\hat{1} - \hat{H}|\tilde{\mathbf{q}})^{-1} . \end{aligned} \quad (4.52)$$

El término  $\mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}$  representa la interacción de los pares h-p transmitida sólo por elementos de ese conjunto. Los términos  $\mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{f}_i)$  representan la misma interacción pero transmitida también a través de elementos del conjunto  $\mathbf{f}_i$ . Los términos que representen la transmisión a través de dos o más conjuntos, por ejemplo,  $\mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{f}_i, \mathbf{f}_j)$  no se consideran en este análisis.

Si  $\mathbf{f}_i = \mathbf{q}\mathbf{q}$ , utilizando las matrices  $\mathbf{C}$  y  $\mathbf{D}$  definidas en las Ecs. (2.201) y (2.202) respectivamente (teniendo en cuenta la Ec. (A.1) y que  $\mathbf{C}(1)$  resulta simétrica a partir

del teorema de Brillouin), permiten expresar  $\mathbf{F}^{q,q}(\mathbf{q}\mathbf{q})$  en la forma

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{q,q}(\mathbf{q}\mathbf{q}) = & \left[ -ES_1 - \mathbf{A}(0,1) - \tilde{\mathbf{C}}(1)[-ES_2 - \mathbf{D}(0,1)]\mathbf{C}(1) \right]^{-1} \\ & -[-ES_1 - \mathbf{A}(0,1)]^{-1}, \end{aligned} \quad (4.53)$$

donde las matrices  $\mathbf{S}_1$  y  $\mathbf{S}_2$  están definidas en las Ecs. (4.7) y (4.10) respectivamente.

En el caso de  $\mathbf{f}_i = \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger$ , utilizando la Ec. (2.204) en conjunción con la Ec. (A.1), resulta

$$(\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{\mathbf{V}} | \bar{\mathbf{q}}) = \mathbf{G}(2). \quad (4.54)$$

Aunque la hermiticidad de matrices de orden mayor a uno no está garantizada, en este caso particular se verifica que la matriz  $\mathbf{G}(2)$  es simétrica para el estado fundamental considerado.

Utilizando la Ec. (2.202), se obtiene la expresión para  $\mathbf{F}^{q,q}(\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger)$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{q,q}(\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger) = & \left[ -ES_1 - \mathbf{A}(0,1) - \tilde{\mathbf{G}}(2)[ES_2 - \mathbf{D}(0,1)]\mathbf{G}(2) \right]^{-1} \\ & -[-ES_1 - \mathbf{A}(0,1)]^{-1}. \end{aligned} \quad (4.55)$$

Evidentemente, en un desarrollo a segundo orden de la autoenergía, la matriz  $\mathbf{G}(2)$  está ausente, ya que genera términos de orden superior.

Para considerar el efecto de los elementos de los subconjuntos  $\mathbf{q}\mathbf{q}\mathbf{q}$  y  $\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger$ , es conveniente definir las matrices

$$\mathbf{M}(1) = (\mathbf{q}\mathbf{q}\mathbf{q} | \hat{\mathbf{H}} | \bar{\mathbf{q}}), \quad (4.56)$$

$$\mathbf{N}(1) = (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{\mathbf{H}} | \bar{\mathbf{q}}), \quad (4.57)$$



$$\mathbf{Q}(0,1) = (\mathbf{q}\mathbf{q}\mathbf{q}|\hat{\mathbf{H}}|\mathbf{q}\widetilde{\mathbf{q}}\mathbf{q}) = (\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger|\hat{\mathbf{H}}|\mathbf{q}^\dagger\widetilde{\mathbf{q}}^\dagger\mathbf{q}^\dagger), \quad (4.58)$$

$$\mathbf{S}_3(0,2) = (\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger|\mathbf{q}^\dagger\widetilde{\mathbf{q}}^\dagger\mathbf{q}^\dagger) = -(\mathbf{q}\mathbf{q}\mathbf{q}|\mathbf{q}\widetilde{\mathbf{q}}\mathbf{q}), \quad (4.59)$$

$$\mathbf{S}_{1,3}(1) = (\mathbf{q}\mathbf{q}\mathbf{q}|\widetilde{\mathbf{q}}). \quad (4.60)$$

Además, para el estado de referencia considerado

$$(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger|\widetilde{\mathbf{q}}^\dagger) = (\mathbf{q}|\mathbf{q}^\dagger\widetilde{\mathbf{q}}^\dagger\mathbf{q}^\dagger) = 0. \quad (4.61)$$

Las matrices  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{N}$  se consideran a primer orden, de modo de poder garantizar la hermiticidad

$$(\mathbf{q}|\hat{\mathbf{H}}|\mathbf{q}\widetilde{\mathbf{q}}\mathbf{q}) = \widetilde{\mathbf{M}}(1), \quad (4.62)$$

$$(\mathbf{q}|\hat{\mathbf{H}}|\mathbf{q}^\dagger\widetilde{\mathbf{q}}^\dagger\mathbf{q}^\dagger) = \widetilde{\mathbf{N}}(1). \quad (4.63)$$

De acuerdo a las definiciones anteriores, resulta

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{q}\mathbf{q}\mathbf{q}) &= \left[ -E\mathbf{S}_1 - \mathbf{A}(0,1) - (E\mathbf{S}_{1,3} - \widetilde{\mathbf{M}}(1)) \left[ -E\mathbf{S}_3 - \mathbf{Q}(0,1) \right]^{-1} \right. \\ &\quad \left. \times (E\mathbf{S}_{1,3} - \mathbf{M}(1)) \right]^{-1} - \left[ -E\mathbf{S}_1 - \mathbf{A}(0,1) \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (4.64)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger) &= \left[ -E\mathbf{S}_1 - \mathbf{A}(0,1) - \widetilde{\mathbf{N}}(1) \left[ E\mathbf{S}_3 - \mathbf{Q}(0,1) \right]^{-1} \mathbf{N}(1) \right]^{-1} \\ &\quad - \left[ -E\mathbf{S}_1 - \mathbf{A}(0,1) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Limitando el análisis a los subconjuntos de  $\mathbf{f}$  considerados, la contribución del término  $\Sigma_{\mathbf{q}\mathbf{q}}$  a la autoenergía total se puede expresar en forma aproximada como

$$\Sigma_{\mathbf{q}\mathbf{q}} \simeq \mathbf{B}(1) \left[ \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}} + \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{q}\mathbf{q}) + \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger) + \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{q}\mathbf{q}\mathbf{q}) + \mathbf{F}^{\mathbf{q},\mathbf{q}}(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger) \right] \mathbf{B}(1), \quad (4.66)$$

donde se consideró el orden más bajo para la matriz de overlap, es decir  $S_{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger} = \mathbf{I}$ .

Si bien en esta expresión los términos  $F^{\mathbf{q}, \mathbf{q}}(\mathbf{f}_i, \mathbf{f}_j, \dots)$  está ausentes, es razonable suponer que en este desarrollo se han incluido las contribuciones más importantes que dan cuenta de efectos colectivos.

Como regla general, la comparación del orden de los términos  $F^{\mathbf{q}, \mathbf{q}}(\mathbf{f}_i)$  puede suministrar una idea estimativa de qué subconjuntos de  $\mathbf{f}$  incluir en el cálculo.

Otra contribución a la autoenergía total proviene del término

$$\begin{aligned} \Sigma_{\mathbf{q}, \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger} &= (\mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}) (\mathbf{f} | E \hat{\mathbf{I}} - \hat{H} | \bar{\mathbf{f}})_{\mathbf{q}, \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{V} | \bar{\mathbf{q}}^\dagger) , \\ &= \mathbf{B}(1) (\mathbf{f} | E \hat{\mathbf{I}} - \hat{H} | \bar{\mathbf{f}})_{\mathbf{q}, \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} \mathbf{C}(1) . \end{aligned} \quad (4.67)$$

De acuerdo a la Ec. (4.33), el primer término del desarrollo de la Ec. (4.67) será

$$\mathbf{F}^{\mathbf{q}, \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger} = \left( \begin{array}{cc} (\mathbf{q} | E \mathbf{I} - \hat{H} | \bar{\mathbf{q}}) & (\mathbf{q} | \hat{H} | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) \\ (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | \hat{H} | \bar{\mathbf{q}}) & (\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger | E \mathbf{I} - \hat{H} | \widetilde{\mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}) \end{array} \right)_{\mathbf{q}, \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}^{-1} \quad (4.68)$$

Por la técnica de particionamiento, Ec. (2.190), este término se puede expresar como

$$\mathbf{F}^{\mathbf{q}, \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger} = [E \mathbf{S}_1 - \mathbf{A}(0, 1) - \tilde{\mathbf{G}}(2) (E \mathbf{S}_2 - \mathbf{D}(0, 1)) \mathbf{G}(2)]^{-1} \mathbf{G}(2) \mathbf{D}(0, 1) , \quad (4.69)$$

donde se utilizaron las Ecs. (A.1), (2.197) a (2.200) y (4.68). La contribución a la autoenergía total de  $\Sigma_{\mathbf{q}, \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger}$  resulta finalmente

$$\Sigma_{\mathbf{q}, \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger} = \mathbf{B}(1) \mathbf{F}^{\mathbf{q}, \mathbf{q}^\dagger \mathbf{q}^\dagger} \mathbf{C}(1) \quad (4.70)$$

De esta forma se pueden agregar sucesivas contribuciones, las cuales siempre darán cuenta de efectos colectivos del sistema. Nótese, asimismo, que estas nuevas contribuciones se agregan directamente a las ya existentes, por lo que esta expansión provee una herramienta útil en el análisis de los caminos de transmisión de la interacción, al poder determinar en la autoenergía total, la influencia de las diferentes contribuciones que se agregan.

En este método de aproximación, el criterio selectivo para incluir diferentes términos en el desarrollo de la autoenergía no es directamente el orden en el potencial residual, sino el número de subconjuntos  $f_i$  que se consideran en el cálculo y, especialmente, el tipo de términos  $F^{ij}(k, l, \dots)$  en los cuales se desarrolla la inversa de la matriz. Es razonable pensar que los términos  $F^{ij}(k, l)$  tendrán menor influencia que los  $F^{ij}(k)$ , los  $F^{ij}(k, l, m)$  menor que los  $F^{ij}(k, l)$ , y así sucesivamente.

Todos los términos que forman parte del desarrollo dan cuenta de efectos colectivos, sin necesidad de hacer ninguna suma infinita de términos "ad hoc".

La comparación de las contribuciones a la autoenergía total representadas por las Ecs. (4.66) y (4.67) con la autoenergía asociada al PP a tercer orden (Oddershede, 1978), muestra que se reduce el número de términos que muy probablemente tengan contribuciones despreciables, aunque esto debe ser corroborado cuantitativamente.

La aplicación de esta expansión finita no está en modo alguno limitada al PP o a su autoenergía asociada, pudiendo extenderse a cualquier otro problema físico que involucre la inversa de una matriz, reformulándose la interpretación de los términos

del desarrollo de acuerdo a dicho problema.

### 4.3 Análisis del PP para la molécula de agua

De acuerdo a la elección de los operadores P y Q en la Ec. (2.192), se pueden estudiar distintas propiedades de respuesta de segundo orden. En el caso en que se considere a priori  $E = 0$ , el PP resultante es la corrección perturbativa de segundo orden a la energía del sistema, y equivale al método Hartree-Fock acoplado (Jørgensen y Simons, 1981).

En particular, si P y Q representan el hamiltoniano perturbativo del término de contacto de Fermi (FC) del acoplamiento indirecto spin-spin nuclear entre los núcleos  $N$  y  $N'$  (Ramsey, 1953), y los operadores del conjunto  $\mathbf{h}_2$  se reemplazan por sus correspondientes operadores tripletes, la contribución  $W_2(E = 0)$  de la Ec. (2.192) es la constante de acoplamiento  $J_{NN'}^{FC}$  que en la aproximación RPA se expresa como (Oddershede et al., 1977)

$$J_{NN'}^{FC} = -\mathbf{V}^{(N)}(\mathbf{A}^{(3)} - \mathbf{B}^{(3)})^{-1}\mathbf{V}^{(N')}, \quad (4.71)$$

donde  $\mathbf{V}^{(N)}$  son los perturbadores que tienen en cuenta el tipo de perturbación (en este caso de FC), y las matrices  $\mathbf{A}^{(3)}$  y  $\mathbf{B}^{(3)}$  son las definidas en las Ecs. (2.158) y (2.159) pero considerando operadores tripletes. En la Ec. (4.71) se integraron las componentes de spin electrónico, de modo que los índices de las matrices involucradas se refieren a orbitales moleculares espaciales.

Nótese que aunque cambien los perturbadores, como por ejemplo, para calcular el término spin-dipolar del acoplamiento u otra propiedad de segundo orden que involucre al PP triplete, este último permanece invariante, describiendo por tanto un mecanismo de transmisión electrónica propio del sistema e independiente de la perturbación.

Se aplica el método de la sección 4.1 para estudiar los elementos del PP en el término de FC de la constante de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear en la molécula de agua.

El cálculo de la función de onda de capa cerrada del sistema se hizo con el conjunto de programas SYSMO (Lazzeretti y Zanassi, 1983; 1985a; 1985b; 1986a; 1986b; 1987), utilizándose una base de 7 funciones gaussianas (Van Duijneveldt, 1971). Los orbitales moleculares espaciales resultantes del cálculo se pueden clasificar de acuerdo a las nociones químicas intuitivas de enlaces, pares no ligantes y orbitales virtuales en la siguiente forma:

Orbitales ocupados:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= 1s_O \\ \psi_2 &= 2s_O \\ \psi_3 &= \text{enlaces O-H} \\ \psi_4 &= \text{enlaces O-H} \\ \psi_5 &= \text{par no ligante del O}\end{aligned}$$

Orbitales virtuales:

$$\psi_a = \text{anti-enlaces O-H}$$

$$\psi_b = \text{anti-enlaces O-H}$$

Debido a la alta simetría de la molécula, la matriz  $\mathbf{A}^{(3)} - \mathbf{B}^{(3)}$  se separa en bloques, la mayoría de dimensión uno, los cuales no se mezclan con los otros al efectuar la inversa. Para el análisis siguiente, se utilizará la submatriz de 4x4, cuyos índices se asignan de la siguiente forma:

Indice	par p-h
1	$(\psi_a\psi_3)$
2	$(\psi_b\psi_4)$
3	$(\psi_a\psi_1)$
4	$(\psi_a\psi_2)$

En particular, se analiza la transmisión a través de la interacción de los pares p-h  $1 \leftrightarrow 1$  y  $1 \leftrightarrow 2$ , representada por los términos  $(\mathbf{A}^{(3)} - \mathbf{B}^{(3)})_{11}$  y  $(\mathbf{A}^{(3)} - \mathbf{B}^{(3)})_{12}$  respectivamente. Se detallan en la Tabla 4.1 las primeras contribuciones de los términos  $\mathbf{F}^{11}$  y  $\mathbf{F}^{12}$  a la inversa de la matriz  $\mathbf{A}^{(3)} - \mathbf{B}^{(3)}$ , la suma de estas contribuciones y su comparación con el resultado exacto de los elementos (11) y (12) de la inversa.

Los elementos de la Tabla 4.1 se calcularon de acuerdo a las Ecs. (4.32), (4.33) y (4.37).

$\mathbf{F}^{11} = 2.849$	$\mathbf{F}^{12} = -0.321$
$\mathbf{F}^{11}(2) = 0.052$	$\mathbf{F}^{12}(3) = -0.000$
$\mathbf{F}^{11}(3) = 0.001$	$\mathbf{F}^{12}(4) = -0.070$
$\mathbf{F}^{11}(4) = 0.071$	
$\mathbf{F}^{11} + \sum_{n=2}^4 \mathbf{F}^{11}(n) = 2.972$	$\mathbf{F}^{12} + \sum_{n=3}^4 \mathbf{F}^{12}(n) = -0.391$
$(\mathbf{A}^{(3)} - \mathbf{B}^{(3)})_{11}^{-1} = 2.997$	$(\mathbf{A}^{(3)} - \mathbf{B}^{(3)})_{12}^{-1} = -0.399$

Tabla 4.1: Contribuciones al PP triplete de la molécula de agua

Es importante remarcar que, desarrollando la inversa de  $(\mathbf{A}^{(3)} - \mathbf{B}^{(3)})$  en la forma de la Ec. (4.16), eligiendo a  $\mathbf{X}_0$  diagonal y  $\mathbf{X}_1$  con elementos nulos en la diagonal para acelerar la convergencia, resultados aproximados de calidad comparable a los de la Tabla (4.1) se obtienen sólo con un desarrollo a tercer orden.

La aproximación

$$(\mathbf{A}^{(3)} - \mathbf{B}^{(3)})_{ij}^{-1} \simeq \mathbf{F}^{ij} + \sum_n \mathbf{F}^{ij}(n), \quad (4.72)$$

incluye todos los términos de segundo orden (considerando que los elementos extra-diagonales definen el orden perturbativo) y ciertos términos sumados a orden infinito.

El término  $(\mathbf{A}^{(3)} - \mathbf{B}^{(3)})_{ii}^{-1}$  puede interpretarse como la eficiencia del camino  $i \leftrightarrow i$  en la transmisión de la perturbación, pero independiente de ésta, de acuerdo a lo dicho anteriormente. De acuerdo al análisis de la Tabla (4.1), en el caso  $i = 1$  este

término está dominado por la contribución  $F^{ii}$ , que representa la transmisión directa a través de ese camino, siendo mucho menor las contribuciones indirectas a través de otros pares p-h, representadas estas contribuciones por los términos  $F^{11}(n)$ . La suma de las contribuciones calculadas de acuerdo a la Ec. (4.72) representan el 99% del total.

El término  $(A^{(3)} - B^{(3)})_{ij}^{-1}$  representa la eficiencia de la transmisión a través de la interacción de los pares p-h  $i$  y  $j$ . En el ejemplo de la Tabla 4.1, las contribuciones indirectas a este término representadas por  $F^{12}(n)$  son significativamente menores que el primer término  $F^{12}$ .

Contribuciones que involucren al orbital molecular  $\psi_1$ , que representa a la capa interna del O, son prácticamente nulos, lo cual es previsible debido a la diferencia de energía entre este orbital y los orbitales virtuales que forman el par p-h con  $\psi_1$ .



## Capítulo 5

# Desacoplamiento de la ecuación de movimiento del propagador en el marco del espacio de Liouville

Todo verdadero teórico es una especie de metafísico oculto, por muy puro “positivista” que se imagine.

Albert Einstein. *On the generalized Theory of Gravitation.*

La ecuación de movimiento (EOM) del PP puede desacoplarse en una forma diferente a los esquemas descritos hasta ahora, y que se basa en métodos que utilizan las propiedades del Liouvilliano y del espacio de Liouville (Girardeau, 1983; Bochicchio y Grinberg, 1995).

El objeto es combinar las autoenergías asociadas al propagador con los métodos Liouvillianos, de modo de poder obtener “autoenergías Liouvillianas” y comparar con los esquemas perturbativos anteriores.

Si bien se utiliza en el desarrollo que sigue el concepto de superoperador, este método no requiere ningún tipo de proyecciones internas y es válido para el caso más general de un sistema descrito por un operador densidad grand canónico.

No obstante, en el desarrollo siguiente se considera un estado de referencia de HF y orbitales moleculares reales.

## 5.1 Ecuación de movimiento Liouvilliana del propagador

Sean A y B dos operadores en la representación de Heisenberg que verifican la EOM de la Ec. (2.66), la cual puede expresarse como

$$i \frac{\partial}{\partial t} A(t) = [A(t), H] \equiv -\hat{H}A(t), \quad (5.1)$$

donde el operador H no depende explícitamente del tiempo. La Ec. (5.1) define el

superoperador Liouvilliano  $\hat{H}$  cuyo dominio son los operadores del espacio de Fock.

Se supone la existencia de una base linealmente independiente de operadores  $\{B_n\}$ , de modo que la evolución de  $A(t)$  puede expresarse en términos de esta base como

$$\begin{aligned}\hat{H}A(t) &\equiv -i\frac{\partial}{\partial t}A(t) \\ &= \sum_n c(A|n)B_n(t),\end{aligned}\quad (5.2)$$

donde  $B_n(t)$  denota al operador  $B_n$  en la representación de Heisenberg. La Ec. (5.2) define los elementos de matriz Liouvillianos  $c(A|n)$  con respecto al operador  $A$  en la base linealmente independiente  $\{B_n\}$ , e implícitamente contienen toda la dinámica del sistema.

Utilizando la Ec. (5.2), la EOM del propagador causal (cfr. Ec. (2.34)) se puede expresar como

$$i\frac{\partial}{\partial t}\langle\langle A(t); B(0)\rangle\rangle = -\sum_n c(A|n)\langle\langle B_n(t); B(0)\rangle\rangle, \quad (5.3)$$

donde se ha considerado  $t \geq 0^+$  y  $t' = 0$ .

La Ec. (5.3) constituye una jerarquía de ecuaciones acopladas de la función de Green. Para obtener una representación espectral, se efectúa la transformada de Fourier de la Ec. (5.3), en forma similar a la Ec. (2.92), obteniéndose una jerarquía de ecuaciones acopladas para el propagador en el dominio de la energía, que se expresan como

$$E\langle\langle A; B\rangle\rangle_E = i\langle\langle A(0^+); B(0)\rangle\rangle - \sum_n c(A|n)\langle\langle B_n; B\rangle\rangle_E, \quad (5.4)$$

$$E\langle\langle\mathbf{B}_m; \mathbf{B}\rangle\rangle_E = i\langle\langle\mathbf{B}_m(0^+); \mathbf{B}(0)\rangle\rangle - \sum_n c(m|n)\langle\langle\mathbf{B}_n; \mathbf{B}\rangle\rangle_E, \quad (5.5)$$

donde  $E$  es una variable compleja del semiplano superior.

En adelante, se considera  $A(0) \equiv A$  y  $B(0) \equiv B$ .

Es conveniente considerar como base  $\{\mathbf{B}_n\}$  al conjunto  $\mathfrak{h}$  definido en las Ecs. (2.110) a (2.113) e introducir en el espacio de operadores el producto binario definido en la (2.99).

Utilizando esa base de operadores, a partir de la Ec. (5.2) se obtiene la expresión de los elementos de matriz Liouvillianos en la forma

$$(\mathbf{B}_m|\hat{H}|\mathbf{B}_p) = \sum_n c(p|n)(\mathbf{B}_m|\mathbf{B}_n), \quad (5.6)$$

o en notación matricial

$$(\mathfrak{h}|\hat{H}|\tilde{\mathfrak{h}}) = \mathbf{S}\tilde{\mathbf{c}}, \quad (5.7)$$

donde

$$\mathbf{S} = (\mathfrak{h}|\tilde{\mathfrak{h}}). \quad (5.8)$$

Para el estado de referencia considerado

$$(\mathbf{S})_{ij} = \begin{cases} \mathbf{I} & \text{si } \mathfrak{h}_i \in \mathfrak{h}_+ = \{\mathfrak{q}^\dagger, \mathfrak{q}^\dagger\mathfrak{q}^\dagger, \dots\} \\ -\mathbf{I} & \text{si } \mathfrak{h}_i \in \mathfrak{h}_- = \{\mathfrak{q}, \mathfrak{q}\mathfrak{q}, \dots\}. \end{cases} \quad (5.9)$$

De este modo,

$$c(n|m) = +(\mathbf{B}_m|\hat{H}|\mathbf{B}_n) \text{ si } \mathbf{B}_m \in \mathfrak{h}_+ \quad (5.10)$$

$$c(n|m) = -(\mathbf{B}_m|\hat{H}|\mathbf{B}_n) \text{ si } \mathbf{B}_m \in \mathfrak{h}_-. \quad (5.11)$$

Particionando el superoperador Liouvilliano en un término diagonal  $\hat{H}_o$  y una perturbación  $\hat{V}$ , se obtiene de acuerdo a la Ec. (5.2) la expresión

$$\begin{aligned}\hat{H}B_n &= E_n B_n + \sum_{n \neq m} c(n|m) B_m \\ &= \hat{H}_o B_n + \hat{V} B_n ,\end{aligned}\tag{5.12}$$

donde

$$E_n = c(n|n) ,\tag{5.13}$$

y los operadores  $B_n$  son autoestados de  $\hat{H}_o$  con autovalores  $E_n$ :

$$\hat{H}_o B_n = E_n B_n .\tag{5.14}$$

Así particionado el hamiltoniano, y a partir de la ortonormalidad de  $\mathbf{h}$ , resulta

$$E_n = (B_n | \hat{H} | B_n) = (B_n | \hat{H}_o | B_n) ,\tag{5.15}$$

$$(B_n | \hat{V} | B_n) = 0 .\tag{5.16}$$

Esto permite reescribir las Ecs. (5.4) y (5.5) como

$$(E + E_A) \langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \langle AB \rangle - \sum_{n \neq A} c(A|n) \langle\langle B_n; B \rangle\rangle_E ,\tag{5.17}$$

$$(E + E_m) \langle\langle B_m; B \rangle\rangle_E = \langle AB \rangle - \sum_{n \neq m} c(m|n) \langle\langle B_n; B \rangle\rangle_E , ,\tag{5.18}$$

donde se utilizó la Ec. (2.86) para calcular los propagadores en  $t = 0^+$ .

En el límite de no interacción, los coeficientes  $c(m|n)$  (con  $m \neq n$ ) se anulan y se obtiene de esta forma la función de Green de partícula libre.

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = (E + E_A)^{-1} \langle AB \rangle ,\tag{5.19}$$

$$\langle\langle \mathbf{B}_m ; \mathbf{B} \rangle\rangle_E = (E + E_m)^{-1} \langle \mathbf{B}_m \mathbf{B} \rangle. \quad (5.20)$$

## 5.2 El propagador de polarización

A partir de las Ecs. (5.17) y (5.18), es posible desacoplar la EOM e introducir la autoenergía asociada al PP.

Eligiendo  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  como elementos de los conjuntos  $\mathbf{q}$  y  $\mathbf{q}^\dagger$  respectivamente, el propagador de orden cero se obtiene a partir de las Ecs. (5.19) y (5.20) como

$$\langle\langle q_{m\alpha} ; q_{n\beta}^\dagger \rangle\rangle_E = \frac{\langle q_{m\alpha} q_{n\beta}^\dagger \rangle}{E + E_{q_{m\alpha}}} = \frac{\delta_{m\alpha} \delta_{n\beta}}{E + E_{q_{m\alpha}}}. \quad (5.21)$$

Un desacoplamiento parcial de la EOM puede obtenerse a partir de una expansión de la ecuación de Dyson

$$\mathbf{G}(E) = [\mathbf{G}_o(E)^{-1} - \Sigma(E)]^{-1} = [\mathbf{I} - \mathbf{G}_o(E)^{-1} \Sigma(E)]^{-1} \mathbf{G}_o(E)^{-1} \quad (5.22)$$

hasta segundo orden en la autoenergía  $\Sigma(E)$ , obteniéndose la siguiente expresión para el PP como función de la autoenergía

$$\langle\langle q_i ; q_j^\dagger \rangle\rangle_E = \frac{\delta_{ij}}{E + E_i} + \frac{1}{(E + E_i)(E + E_j)} \left[ \Sigma_{ij}(E) + \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Sigma_{i\mathbf{k}}(E) \Sigma_{\mathbf{k}j}(E)}{E + E_{\mathbf{k}}} \right] \quad (5.23)$$

Esta expresión puede considerarse como un “ansatz” que permite el desacoplamiento de la jerarquía de ecuaciones de la EOM. Es importante remarcar que el *ansatz* propuesto en el caso del PE (Bochicchio y Grinberg, 1990; 1992) no conduce

a resultados coherentes en el caso del PP, ya que genera términos que no se pueden identificar desde el punto de vista diagramático.

### 5.3 La técnica de desacoplamiento

Una identificación de las correcciones perturbativas de la autoenergía de la Ec. (5.23) puede lograrse a través de una iteración sucesiva de las EOMs. De esta forma, la iteración de las Ecs. (5.17) y (5.18) conduce a las siguientes expresiones

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \langle\langle A; B \rangle\rangle_E^{(0)} + \langle\langle A; B \rangle\rangle_E^{(1)} + \cdots = \sum_{m=0}^{\infty} \langle\langle A; B \rangle\rangle_E^{(m)}, \quad (5.24)$$

donde

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E^{(0)} = \frac{\langle AB \rangle}{E + E_A}, \quad (5.25)$$

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E^{(m)} = \frac{(-1)^m}{E + E_A} \sum_{n_1, \dots, n_m} \frac{c(A|n_1)c(n_1|n_2) \cdots c(n_{m-1}|n_m) \langle B_{n_m} B \rangle}{(E + E_{n_1}) \cdots (E + E_{n_m})}, \quad (5.26)$$

y los  $n_i$  indican los elementos de la base  $\mathbf{h}$ . La suma excluye los términos donde  $n_{j+1} = n_j$  (para  $m = 1$  se excluye el término con  $n = A$ ).

Se asume también que la autoenergía tiene un desarrollo perturbativo similar al PP en la forma

$$\Sigma_{ij}(E) = \Sigma_{ij}^{(1)}(E) + \Sigma_{ij}^{(2)}(E) + \cdots = \sum_{m=1}^{\infty} \Sigma_{ij}^{(m)}(E). \quad (5.27)$$

Utilizando esta expansión en la Ec. (5.23) y comparando los términos con igual

orden  $m$  en la Ec. (5.24), las correcciones a la autoenergía se obtienen como

$$\Sigma_{ij}^{(1)}(E) = (E + E_i)(E + E_j)\langle\langle \mathbf{q}_i ; \mathbf{q}_j^\dagger \rangle\rangle_E^{(1)}, \quad (5.28)$$

$$\Sigma_{ij}^{(2)}(E) = (E + E_i)(E + E_j)\langle\langle \mathbf{q}_i ; \mathbf{q}_j^\dagger \rangle\rangle_E^{(2)} - \sum_k \frac{\Sigma_{ik}^{(1)}\Sigma_{kj}^{(1)}}{E + E_k}, \quad (5.29)$$

$$\Sigma_{ij}^{(3)}(E) = (E + E_i)(E + E_j)\langle\langle \mathbf{q}_i ; \mathbf{q}_j^\dagger \rangle\rangle_E^{(3)} - \sum_k \frac{\Sigma_{ik}^{(1)}\Sigma_{kj}^{(2)} + \Sigma_{ik}^{(2)}\Sigma_{kj}^{(1)}}{E + E_k}, \quad (5.30)$$

y la corrección  $m$ -ésima a la autoenergía emerge como

$$\begin{aligned} \Sigma_{ij}^{(m)}(E) = & (E + E_i)(E + E_j)\langle\langle \mathbf{q}_i ; \mathbf{q}_j^\dagger \rangle\rangle_E^{(m)} \\ & - \sum_k \frac{\Sigma_{ik}^{(1)}\Sigma_{kj}^{(m-1)} + \Sigma_{ik}^{(2)}\Sigma_{kj}^{(m-2)} + \dots + \Sigma_{ik}^{(m-1)}\Sigma_{kj}^{(1)}}{E + E_k}, \end{aligned} \quad (5.31)$$

La substracción de los términos en las Ecs. (5.28) a (5.31) no es otra cosa que la substracción de diagramas no unidos, pudiendo expresarse la autoenergía en la forma

$$\Sigma_{ij}^{(m)}(E) = \left[ (E + E_i)(E + E_j)\langle\langle \mathbf{q}_i ; \mathbf{q}_j^\dagger \rangle\rangle_E^{(m)} \right]_L, \quad (5.32)$$

donde el subíndice  $L$  indica que deben considerarse diagramas unidos.

## 5.4 Las autoenergías

El cálculo de los sucesivos órdenes del PP a partir de la Ec. (5.26) permite determinar las contribuciones a la autoenergía asociada.



La contribución de primer orden se obtiene a partir de la Ec. (5.26) como

$$\langle\langle q_{m\alpha}; q_{n\beta}^\dagger \rangle\rangle_E^{(1)} = -\frac{c(q_{m\alpha}|q_{n\beta})}{(E + E_{q_{m\alpha}})(E + E_{q_{n\beta}})}(1 - \delta_{mn}\delta_{\alpha\beta}). \quad (5.33)$$

Teniendo en cuenta que los términos con  $m = n$  y  $\alpha = \beta$  se anulan, utilizando las Ecs. (5.10), (5.11) y (5.14) se obtiene

$$c(q_{m\alpha}|q_{n\beta}) = -(q_{n\beta}|\hat{V}|q_{m\alpha}) = -A(1)_{n\beta, m\alpha} = -\langle m\alpha || \beta n \rangle, \quad (5.34)$$

donde se utilizó la Ec. (2.197) y la simetría de  $A(1)$  para orbitales reales.

De acuerdo a las Ecs. (5.28) y (5.33) la autoenergía a primer orden se expresa como

$$\Sigma_{m\alpha, n\beta}^{(1)} = (A)_{m\alpha, n\beta}(1 - \delta_{mn}\delta_{\alpha\beta}). \quad (5.35)$$

Este resultado es esencialmente el mismo que el obtenido tanto con el esquema perturbativo del Capítulo 2 (cfr. Ec. (2.211)) como con el cálculo a partir de la ecuación de Dyson (3.62), difiriendo únicamente en que en este caso el término diagonal de la autoenergía es cero. Esto tiene su origen en el particionamiento del hamiltoniano al exigir que los elementos diagonales de  $V$  sean cero.

Para obtener la autoenergía a segundo orden, se calcula primeramente el PP a partir de la Ec. (5.26), obteniéndose

$$\langle\langle q_{m\alpha}; q_{n\beta}^\dagger \rangle\rangle_E^{(2)} = -\frac{1}{(E + E_{q_{m\alpha}})(E + E_{q_{n\beta}})} \sum_{\substack{h_n \\ h_n \neq q_{m\alpha}, q_{n\beta}}} \frac{c(q_{m\alpha}|h_n)c(h_n|q_{n\beta})}{E + E_n}. \quad (5.36)$$

De acuerdo a las Ecs. (5.14), (5.10) y (5.11), los coeficientes en la Ec. (5.36) se escriben como

$$c(\mathbf{q}_{m\alpha}|\mathbf{h}_p) = +(\mathbf{h}_p|\hat{\mathbf{V}}|\mathbf{q}_{m\alpha}) \text{ si } \mathbf{h}_p \in \mathbf{h}_+ , \quad (5.37)$$

$$c(\mathbf{q}_{m\alpha}|\mathbf{h}_p) = -(\mathbf{h}_p|\hat{\mathbf{V}}|\mathbf{q}_{m\alpha}) \text{ si } \mathbf{h}_p \in \mathbf{h}_- , \quad (5.38)$$

$$c(\mathbf{h}_p|\mathbf{q}_{n\beta}) = -(\mathbf{q}_{n\beta}|\hat{\mathbf{V}}|\mathbf{h}_p) . \quad (5.39)$$

Teniendo en cuenta que  $\mathbf{V}$  es un operador de dos cuerpos, para que la Ecs. (5.37) y (5.38) sean distintas de cero, es necesario que  $\mathbf{h} \in \mathbf{h}_2$  ó  $\mathbf{h} \in \mathbf{h}_4$ . En ese caso, los coeficientes  $c(..|..)$  se expresan como

$$c(\mathbf{q}_{m\alpha}|\mathbf{q}_{p\gamma}^\dagger) = c(\mathbf{q}_{p\gamma}^\dagger|\hat{\mathbf{V}}|\mathbf{q}_{m\alpha}) = [\mathbf{B}(1)]_{m\alpha,p\gamma} , \quad (5.40)$$

$$c(\mathbf{q}_{p\gamma}^\dagger|\mathbf{q}_{n\beta}) = -c(\mathbf{q}_{n\beta}|\hat{\mathbf{V}}|\mathbf{q}_{p\gamma}^\dagger) = -[\mathbf{B}(1)]_{p\gamma,n\beta} , \quad (5.41)$$

donde se utilizó el carácter simétrico de la matriz  $\mathbf{B}$ . Además, en virtud de las Ecs. (A.1) y (3.70)

$$c(\mathbf{q}|\mathbf{q}\mathbf{q}) = -(\mathbf{q}\mathbf{q}|\widetilde{\mathbf{V}}|\bar{\mathbf{q}}) = -(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger|\widetilde{\mathbf{V}}|\bar{\mathbf{q}}^\dagger) = -\bar{\mathbf{C}}(1) , \quad (5.42)$$

$$c(\mathbf{q}|\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger) = -(\mathbf{q}^\dagger\mathbf{q}^\dagger|\widetilde{\mathbf{V}}|\bar{\mathbf{q}}) = -(\mathbf{q}\mathbf{q}|\widetilde{\mathbf{V}}|\bar{\mathbf{q}}) = 0 . \quad (5.43)$$

Asimismo,

$$c(\mathbf{q}\mathbf{q}|\mathbf{q}) = -(\mathbf{q}|\widetilde{\mathbf{V}}|\mathbf{q}\mathbf{q}) = -\mathbf{C}(1) , \quad (5.44)$$

donde se utilizó la Ec. (3.78) conjuntamente con la expresión de las matrices  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  y  $\mathbf{D}$  que aparecen en las Ecs. (3.81) y (3.83).

Las energías  $E_n$  se calculan a partir de la Ec. (5.15) en la forma

$$E_{\mathbf{q}_{p\gamma}} = -(\mathbf{q}_{p\gamma}|\hat{\mathbf{H}}|\mathbf{q}_{p\gamma}) = -[\mathbf{A}(0) + \mathbf{A}(1)]_{p\gamma,p\gamma} = -(\varepsilon_p - \varepsilon_\gamma + \langle p\gamma||\gamma p \rangle) , \quad (5.45)$$

donde se utilizaron las Ecs. (2.197), (2.189) y (3.58). Además, a partir de las Ecs. (2.202) y (3.94)

$$\begin{aligned} E_{q_{p\gamma}^\dagger} &= -(q_{p\gamma}^\dagger | \hat{H} | q_{p\gamma}^\dagger) = (q_{p\gamma} | \hat{H} | q_{p\gamma}) = [\mathbf{A}(0) + \mathbf{A}(1)]_{p\gamma, p\gamma} \\ &= \varepsilon_p - \varepsilon_\gamma + \langle p\gamma | \gamma p \rangle, \end{aligned} \quad (5.46)$$

$$\begin{aligned} E_{q_{p\gamma r\nu}} &= -(q_{p\gamma} q_{r\nu} | \hat{H} | q_{p\gamma} q_{r\nu}) = -[\mathbf{D}(0) + \mathbf{D}(1)]_{p\gamma r\nu, p\gamma r\nu} \\ &= -(\varepsilon_p + \varepsilon_r - \varepsilon_\gamma - \varepsilon_\nu - \mathbf{D}(1)_{p\gamma r\nu, p\gamma r\nu}), \end{aligned} \quad (5.47)$$

donde la matriz  $\mathbf{D}$  se expresa en la forma (Oddersehede y Jørgensen, 1977)

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(1)_{p\gamma r\nu, p\gamma r\nu} &= f(p, p) + f(r, r) - \delta_{pr} [f(p, r) + f(r, p)] \\ &\quad + \langle \nu\gamma | \gamma\nu \rangle + \langle pr | r p \rangle, \end{aligned} \quad (5.48)$$

$$f(p, r) = \langle \gamma r | \gamma p \rangle + \langle \nu r | \nu p \rangle - \delta_{\nu\gamma} (\langle \gamma r | \nu r \rangle + \langle \nu r | \gamma r \rangle). \quad (5.49)$$

La autonenergía a segundo orden se expresa de acuerdo a las Ecs. (5.29), (5.28) y (5.33) como

$$\begin{aligned} \Sigma_{ma, n\beta}^{(2)} &= \sum_{\substack{h_n \\ h_n \neq q_{ma}, q_{n\beta}}} \frac{c(q_{ma} | h_n) c(h_n | q_{n\beta})}{E + E_n} - \sum_{\substack{p\gamma \\ p\gamma \neq ma, n\beta}} \frac{c(q_{ma} | q_{p\gamma}) c(q_{p\gamma} | q_{n\beta})}{E + E_{q_{p\gamma}}} \\ &= \sum_{h_n \in \{\mathbf{q}^\dagger, \mathbf{q}\mathbf{q}\}} \frac{c(q_{ma} | h_n) c(h_n | q_{n\beta})}{E + E_n} \end{aligned} \quad (5.50)$$

y teniendo en cuenta las expresiones anteriores para los elementos  $c(\dots)$  y las energías  $E_n$ , se puede escribir

$$\Sigma_{ma, n\beta}^{(2)} = - \sum_{p\gamma} \frac{\mathbf{B}(1)_{ma, p\gamma} \mathbf{B}(1)_{p\gamma, n\beta}}{E + [\mathbf{A}(0) + \mathbf{A}(1)]_{p\gamma, p\gamma}} + \sum_{p\gamma, r\nu} \frac{\mathbf{C}(1)_{ma, p\gamma r\nu} \mathbf{C}(1)_{p\gamma r\nu, n\beta}}{E - [\mathbf{D}(0) + \mathbf{D}(1)]_{p\gamma r\nu, p\gamma r\nu}}, \quad (5.51)$$

o en notación matricial

$$\Sigma^{(2)}(E) = \mathbf{B}(1)[-EI - \mathbf{A}(0) - \mathbf{A}(1)_d]^{-1}\mathbf{B}(1) + \tilde{\mathbf{C}}(1)[EI - \mathbf{D}(0) - \mathbf{D}(1)_d]^{-1}\mathbf{C}(1) , \quad (5.52)$$

donde el subíndice  $d$  en las matrices  $\mathbf{A}(1)$  y  $\mathbf{D}(1)$  indica la diagonal de las mismas.

Los resultados con este método son muy similares a los obtenidos con el descrito en el Capítulo 3.

Aparece una diferencia en el denominador de las matrices inversas, ya que la Ec. (5.52) incorpora en el denominador la parte diagonal de la matriz  $\mathbf{A}(1)$ . Esto, aunque no equivale a la serie RPA, representa la suma infinita de uno de los términos de cada uno de los diagramas de la serie.

De acuerdo a lo visto en el Capítulo 4, esto equivale a despreciar la parte extra diagonal de la matriz, es decir,

$$[\mathbf{A}(0) + \mathbf{A}(1)]_{p\gamma, q\sigma}^{-1} \simeq \mathbf{F}^{p\gamma, p\gamma} \delta_{pq} \delta_{\gamma\sigma} , \quad (5.53)$$

donde  $\mathbf{F}$  fue definida en las Ecs. (4.14) y (4.32).

Los efectos colectivos no están tenidos en cuenta en la Ec. (5.52), salvo por lo dicho en el párrafo anterior. No obstante, las Ecs. (5.24) y (5.26) ofrecen una forma sencilla de considerar estos efectos. Si en la Ec. (5.24) se suman a orden infinito ciertas clases de términos de la Ec. (5.26), se pueden generar contribuciones que involucren un aproximante racional a la autoenergía.

Por ejemplo, se puede obtener la serie RPA sumando los términos de las Ecs. (5.26)

y (5.46) que sean del tipo RPA, que de acuerdo a la Ec. (5.34) y a lo visto en la Sección 2.5.2 se caracterizan por

$$\left[ \langle\langle \mathbf{A}; \mathbf{B} \rangle\rangle_E^{(m)} \right]_{RPA} = \frac{(-1)^m}{E + E_A} \sum_{\substack{n_1, \dots, n_m \\ n_i \in \{q\}}} \frac{c(\mathbf{A} | h_{n_1}) c(h_{n_1} | h_{n_2}) \dots c(h_{n_{m-1}} | h_{n_m}) \langle h_{n_m} \mathbf{B} \rangle}{(E + E_{n_1}) \dots (E + E_{n_m})}, \quad (5.54)$$

Es importante considerar que, de acuerdo a la Ec. (5.32), en estas series infinitas sólo se consideran aquellas que correspondan a diagramas unidos.

En el cálculo a tercer orden, junto a los dos términos correspondientes en este orden a la serie RPA y a la otra representada por el último miembro de la Ec. (2.212), aparecen términos espúreos sin representación diagramática y que se cancelan solamente mejorando la aproximación del *ansatz* de la Ec.(5.23) (Cavasotto y Grinberg, 1999). No obstante, el tipo de *ansatz* propuesto provee autoenergías exactas al mismo orden al cual de desarrolla en dicho *ansatz* el PP como función de la autoenergía.

Tampoco aparecen en este desarrollo las matrices  $\mathbf{A}(3)$  y  $\mathbf{B}(2)$ , ya que estas matrices son generadas por las contribuciones perturbativas al estado fundamental.

## Capítulo 6

### Conclusiones

...l'Amor che move il sole e l'altre stelle.

Dante, *Divina Commedia*, último verso del Poema

La indudable ventaja del método de desacoplamiento de la función de Green a partir de la ecuación de Dyson (Capítulo 3) es poder identificar claramente el orden de la perturbación como potencias del potencial residual y, al menos en principio, considerar en el cálculo el conjunto completo de operadores. Aun cuando este desarrollo no incorpora directamente efectos colectivos, en muchos casos la serie perturbativa converge rápidamente, pudiendo obtener resultados confiables con los primeros términos del desarrollo (véase por ej., Simons y Smith, 1973; Cederbaum, 1975).

Los resultados obtenidos con este formalismo para los tres primeros órdenes del propagador p-h coinciden, como era de esperar, con el desarrollo a estricto orden del mismo utilizando el esquema perturbativo, recuperándose todos los diagramas a esos órdenes, consistente con el estado de referencia usado de HF (diagrama de la Figura 2.1 y diagramas (c) - (i) de la Figura 2.2). Evidentemente, no aparecen en esta expansión los términos correspondientes a las correcciones perturbativas del estado de referencia, representados por la matriz  $A(2)$  y los diagramas renormalizados (a) y (b) de la Figura 2.2.

No obstante, la descripción del sistema por un único determinante de Slater puede incluir también efectos de correlación, utilizando un particionamiento no convencional del hamiltoniano de muchos cuerpos (Surján et al., 1998). En un futuro, puede utilizarse este estado de referencia que incorpora la correlación electrónica, conservando la simplicidad propia de un estado de HF, junto con la función de Green calculada a partir de la ecuación de Dyson, y comparar sus resultados con aquellos provistos por el esquema perturbativo.

Asimismo, la autoenergía a primer orden, calculada para un ensemble grand canónico de HF resulta ser independiente de los números de ocupación de los niveles, y por tanto coincide con el valor correspondiente a un estado de referencia puro de HF. Por tanto, el resultado obtenido para la autoenergía a primer orden es característico de un esquema de partícula independiente, más allá del valor de la temperatura.

El uso de proyectores (cfr. Ec. (3.63)) para calcular los elementos de matriz previo al cálculo de los conmutadores permite reducir significativamente el número y complejidad de los mismos, pudiendo obtenerse la contribución de tercer orden prácticamente sin esfuerzo, a partir de lo ya calculado para segundo orden.

En el desarrollo de la matriz inversa como suma finita de términos (Capítulo 4), el concepto subyacente es agrupar, de los términos de la serie perturbativa tradicional en la cual se expresa la inversa de una matriz, los términos que involucren a los mismos índices. Por eso, cada uno de los términos de la expansión finita  $F^{ij}(k, l, \dots)$  se puede representar como una serie de diagramas “ad hoc” (Ec. (4.18)), en los cuales sólo intervienen el mismo grupo de índices  $i, j, k, \dots$ . Cada uno de los términos  $F^{ij}(\dots)$  consiste, por tanto, en una suma infinita de términos, pero en los cuales sólo deben aparecer ciertos índices.

Esta expansión finita utilizada en el análisis del propagador, permite a diferencia del esquema perturbativo, incorporar nuevos subconjuntos de  $\mathbf{h}$  en forma selectiva e individual, identificando e incluyendo sus efectos más importantes y pudiendo despreciar aquellas contribuciones que se estiman que no serán de importancia, teniendo



esto una incidencia directa en la economía del costo computacional. De esta manera, no es necesario resolver el problema del desacoplamiento por completo con los nuevos operadores antes de hacer aproximaciones, sino que los nuevos términos se pueden agregar “uno a uno”.

Los términos de la expansión finita se pueden interpretar como las diferentes contribuciones a la propagación de la interacción por distintos caminos de transmisión. Cada término especifica unívocamente el camino a través una serie de índices que, en el caso del PP, se refieren a los pares  $p-h$ ,  $h-p$ ,  $2p-2h$ , etc.

Asimismo, este desarrollo representa una aproximación racional para la autoenergía, dando cuenta cada uno de sus términos de efectos colectivos, los cuales están incorporados en este método en forma directa, sin necesidad de efectuar “ad hoc” ninguna suma infinita de términos.

Si bien este método puede utilizarse también en el cálculo numérico de matrices, su principal utilidad es como herramienta de análisis teórico.

Es importante destacar que el criterio selectivo para incluir términos en el desarrollo no es directamente el orden en el potencial residual, pues cada término de la expansión incluye una suma infinita de términos a todos los órdenes, sino el número de índices o caminos de transmisión que se quieren incluir en el cálculo. Es razonable pensar que, a medida que aumente el número de caminos, la contribución de los términos asociados será decreciente.

El análisis, a modo de ejemplo, de uno de los términos de la autoenergía del propagador p-h ejemplifica la forma sistemática en la que pueden incluirse nuevas contribuciones en el desarrollo, las que se agregan directamente a las ya existentes. De esta forma, se facilita el análisis de la influencia de las nuevas contribuciones en la autoenergía total, o en las propiedades que se determinan a partir de ésta.

El ejemplo de la molécula de agua, además de mostrar la eficiencia del método como aproximación a una matriz inversa al compararlo con el tradicional desarrollo en serie de la inversa, muestra una forma concreta de determinar cuantitativamente la eficiencia de los distintos caminos en la transmisión de la interacción.

Sería importante desarrollar en el futuro un método de cálculo basado en esta expansión de la matriz inversa para el cálculo de energías de excitación, especialmente aplicado en sistemas donde las series perturbativas convergen lentamente (cfr. Sauer, 1997 y refs. allí citadas). Asimismo, la posibilidad de separar las contribuciones por distintos caminos de transmisión, constituye a este método en una herramienta poderosa en el estudio de propiedades de respuesta.

El cálculo de autoenergías Liouvillianas (Capítulo 5) introduce una mejora con respecto al método del Capítulo 3, ya que aparece en el denominador de la expresión de la autoenergía un corrimiento en energía, que genera una contribución a orden infinito, es decir, un término de efectos colectivos. No obstante, los resultados son similares a los del Capítulo 3 y a los del esquema perturbativo. Se recuperan también en este caso los diagramas de la autoenergía a segundo orden correspondientes a un

estado de referencia de HF.

El efecto del corrimiento en el denominador puede analizarse con el método del Capítulo 4, concluyéndose que la matriz inversa que incorpora ese corrimiento representa el menor orden de aproximación que puede considerarse en la expansión descrita en el Capítulo 4 (cfr. Ec. (5.53)).

El desarrollo, en el marco de la formulación Liouvilliana, de la función de Green en una serie perturbativa permite obtener las contribuciones de efectos colectivos al sumar sobre ciertas clases de coeficientes del desarrollo perturbativo Ec. (5.54).

Los términos espúreos que aparecen a partir del tercer orden son consecuencia del *ansatz* utilizado, siendo necesario utilizar una aproximación mejor de la función de Green como función de la autoenergía para eliminar esos términos.

En resumen, se han desarrollado nuevos métodos de desacoplamiento de la función de Green, no explorados hasta ahora. Aun cuando los métodos de los Capítulos 3 y 5 provean resultados similares a los obtenidos precedentemente, el uso de estos métodos, que permiten identificar rápidamente cada orden del desarrollo, con un estado de referencia de HF que incluya efectos de correlación electrónica puede constituir una combinación interesante para futuros desarrollos. El método de expansión finita de una matriz inversa no está restringido al caso del propagador, pudiendo aplicarse en un amplio espectro de problemas en teoría de muchos cuerpos, como por ejemplo, al desacoplamiento de la EOM del PE y como herramienta de análisis teórico en el estudio de propiedades de respuesta.

# Apéndice A

Propiedad del superoperador:

$$(a|\hat{A}|b)^* = \eta(a^\dagger|\hat{A}|b^\dagger) \quad (A^\dagger = A) \quad (\text{A.1})$$

Relaciones útiles:

$$[a_i^\dagger a_j, a_k^\dagger a_l]_- = \delta_{jk} a_i^\dagger a_l - \delta_{il} a_k^\dagger a_j \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} [a_n^\dagger a_\beta, a_r^\dagger a_s^\dagger a_u a_t]_- &= \delta_{r\beta} a_n^\dagger a_s^\dagger a_u a_t + \delta_{s\beta} a_r^\dagger a_n^\dagger a_u a_t \\ &\quad - \delta_{nu} a_r^\dagger a_s^\dagger a_\beta a_t - \delta_{nt} a_r^\dagger a_s^\dagger a_u a_\beta \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Si  $h_k = \prod_{i=1}^N a_{m_i}^\dagger a_{n_i}$ , entonces

$$\hat{H}_o h_k = \left( \sum_{i=1}^N \varepsilon_{m_i} - \sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i} \right) h_k \quad (\text{A.4})$$

Desarrollo Multinomial:

$$\left( \sum_{i=1}^N a_i \right)^n = \sum_{\substack{n_1, \dots, n_N \\ \sum n_i = n}} \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_N!} \prod_{i=1}^N a_i^{n_i} \quad (\text{A.5})$$

# Bibliografía

...vagliami 'l lungo studio e 'l grande amore  
che m'ha fatto cercar lo tuo volume.

Dante, *Divina Commedia*, Inferno, Canto I.

- Abdulnur, S.F., Linderberg, J., Öhrn Y. y Thulstrup P.W. (1972). *Phys. Rev. A.* **6**, 889.
- Ball, M.A. y Mc.Lachlan, A.D. (1964). *Mol. Phys.* **7**, 501.
- Bartlett, R.J. y Siver, D.M. (1975). *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **9**, 183.
- Barth, A. y Schirmer, J. (1985). *J. Phys. B.* **18**, 867.
- Berry, R.S. (1966). *J. Chem. Educ.* **43**, 283.
- Bohicchio, R.C. y Grinberg, H. (1990). *Chem. Phys. Lett.* **169**, 236.
- Bohicchio, R.C. y Grinberg, H. (1992). *Condensed Matter Theories*, **7**, 367.
- Bohicchio, R.C. y Grinberg, H. (1995). *Int. J. Quantum Chem.* **54**, 27.
- Bohicchio, R.C., Ferraro, M.B., Grinberg, H. y Cavasotto, C.N. (1995). *J. Mol. Structure (Theochem)* **335**, 1.
- Bohicchio, R.C. y Grinberg, H. (1998). *J. Mol. Structure (Theochem)* **426**, 9.
- Bonch-Bruevich, V.L. y Tyablikov, S.V. (1962). *The Green Function Method in Statistical Mechanics*. North Holland, Amsterdam.
- Born, G. y Öhrn, Y. (1978). *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **12**, 143.
- Born, M y Oppenheimer, R.J. (1927). *Ann. Phys.* **84**, 457.
- Brandow, B.H. (1967). *Rev. Mod. Phys.* **39**, 771.
- Cavasotto, C.N. y Grinberg, H. (1999). *Chem. Phys. Lett.* **303**, 558.
- Cederbaum, L.S. (1975). *J. Phys. B.* **8**, 290.
- Cizek, J. y Paldus, J. (1972). *Int. J. Quantum Chem Symp.* **6**, 435.
- Cohen-Tannoudji C., Diu B. y Laloë F., (1977). *Quantum Mechanics*, 2da. Edición. Wiley-Interscience, Canadá.
- Coleman, A.J. (1963). *Rev. Mod. Phys.* **35**, 668.
- Csanak, Gy., Taylor H.S. y Yaris, R. (1971). *Adv. At. Mol. Phys.* **7**, 287.
- Dalgaard E. (1979). *Int. J. Quantum Chem.* **15**, 169.
- Dalgaard, E. (1980). *J. Chem. Phys.* **72**, 816.
- Dalgaard, E. y Simons, J. (1977). *J. Phys B.* **10**, 2767.

- Davidson, E.R. (1976). *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*. Academic Press, New York.
- Deleuze, M.S. y Pickup, B.T. (1997). *Int. J. Quantum Chem.* **63**, 483.
- Diercksen, G.H.F., Grüner, N.E., Sabin, J.R. y Oddershede, J. (1987). *Chem. Phys.* **115**, 15.
- Dunning, T.H. y McKoy, M. (1967). *J. Chem. Phys.* **47**, 1735.
- Dyson, F.J. (1949). *Phys. Rev.* **75**, 1736.
- Fetter, A.L. y Walecka J.D., (1971). *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. Mc. Graw Hill, New York.
- Feynman, R.P. (1949). *Phys. Rev.* **76**, 749.
- Fock, V. (1930). *Z. Physik.* **15**, 126.
- Geertsen, J. Eriksen, S. y Oddershede J. (1991). *Adv. Quant. Chem.* **22**, 167.
- Geertsen, J. y Oddershede J. (1986). *J. Chem. Phys.* **85**, 2112.
- Gell-Mann, M. Y Brueckner, K.A. (1957). *Phys. Rev.* **106**, 369.
- Girardeau, M.D. (1983). *Phys. Rev. A* **28**, 1056.
- Golab, J.T. y Yeager D.L. (1987). *J. Chem. Phys.* **87**, 2925.
- Goldstone, J. (1957) *Proc. Roy. Soc. (London)*. **A239**, 267
- Goscinski, O. y Lukman B. (1970). *Chem. Phys. Lett.* **7**, 573.
- Hall, G.G. (1951). *Proc. R. Soc. Lond.* **A205**, 541.
- Hansen Aa.E. y Bouman T.D. (1980). *Adv. Chem. Phys.* **44**, 545.
- Hartree, D.R. (1928). *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 328.
- Hedin, L. Y Lindqvist, S. (1969). *Sol. State Phys.* **23**, 1
- Herman, M.F., Freed, K.F. y Yeager, D.L. (1981). *Adv. Chem. Phys.* **48**, 1.
- Hirschfelder, J.O. y Löwdin, P.O.(1959). *Mol. Phys.* **2**, 229.
- Hugenholtz, N.M. (1957). *Physica.* **23**, 481.
- Jørgensen, P. (1975). *Ann. Rev. Phys. Chem.* **26**, 359.

- Jørgensen, P. y Linderberg, J. (1970). *Int. J. Quantum Chem.* **4**, 587.
- Jørgensen, P. y Oddershede, J. (1972). *J. Chem. Phys.* **57**, 277.
- Jørgensen, P. y Simons, J. (1975). *J. Chem. Phys.* **63**, 5302
- Jørgensen, P. y Simons, J. (1981). *Second Quantization Based Methods in Quantum Chemistry*. Academic Press, New York.
- Jørgensen, P., Oddershede, J., y Ratner, M. (1974). *J. Chem. Phys.* **61**, 710.
- Koopmans, T. (1933). *Physica.* **1**, 104.
- Kubo, R. (1959). *J. Phys. Soc. Japan.* **12**, 570.
- Kutzelnigg, W. Y Mukherjee, D. (1989). *J. Chem. Phys.* **90**, 5578.
- Layzer, A.J. (1963). *Phys. Rev.* **129**, 897.
- Lazzeretti, P. y Zanassi, R. (1983). *Phys. Rev. A* **27**, 1301.
- Lazzeretti, P. y Zanassi, R. (1985a). *J. Chem Phys.* **83**, 1218.
- Lazzeretti, P. y Zanassi, R. (1985b). *Phys. Rev. A* **32**, 2607.
- Lazzeretti, P. y Zanassi, R. (1986a). *J. Chem Phys.* **84**, 3916.
- Lazzeretti, P. y Zanassi, R. (1986b). *J. Chem Phys.* **85**, 5932.
- Lazzeretti, P. y Zanassi, R. (1987). *J. Chem Phys.* **87**, 482.
- Lehmann, H. (1954). *Nuovo Cimento.* **54**, 342.
- Linderberg J. y Öhrn Y. (1973). *Propagators in Quantum Chemistry*. Academic Press, Londres.
- Linderberg, J. y Öhrn, Y. (1975). *Chem. Phys. Lett.* **1**, 295.
- Linderberg, J. y Öhrn Y. (1977). *Int. J. Quantum Chem.* **12**, 161.
- Linderberg, J. y Ratner, M. (1970). *Chem. Phys. Lett.* **6**, 37.
- Linderberg, J., Jørgensen, P., Oddershede, J., y Ratner, M. (1972). *J. Chem. Phys.* **56**, 6213.
- Löwdin, P.O. (1955). *Phys. Rev.* **97**, 1474.
- Löwdin, P.O. (1962). *J. Math. Phys.* **3**, 969.



- Löwdin, P.O. (1963). *J. Mol. Spectrosc.* **10**, 12.
- Löwdin, P.O. (1965a). *Phys. Rev.* **139**, A357.
- Löwdin, P.O. (1965b). *J. Math. Phys.* **6**, 1341.
- Löwdin, P.O. (1965c). *J. Chem Phys.* **43**, S1.
- Löwdin, P.O. (1968). *Int. J. Quantum Chem.* **2**, 867.
- Löwdin, P.O. (1982). *Int. J. Quantum Chem.* **S16**, 485.
- Manne, R. (1977a). *Chem. Phys. Lett.* **45**, 470.
- Manne, R. (1977b). *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **11**, 175.
- March, N.H., Young, W.H. y Sampantiar S. (1967). *The Many Body Problem in Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Mattuck, R.D. (1967). *A guide to Feynman Diagrams*. McGraw-Hill, New York.
- McCurdy, C.W., Rescigno T., Yeager D.L. y McKoy V. (1977). *Methods of Electronic Structures*. Edit. H.F. Schaefer III. Plenum, New York.
- McWeeny, R. (1992). *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2da. Edición. Academic Press, San Diego.
- Messiah, A., (1973). *Mecánica Cuántica*, reimpresión 1ra. Edición. Tecnos, Madrid.
- Møller, C. y Plesset, M.S. (1934). *Phys. Rev.* **46**, 618.
- Monkhorst, H.J. y Oddershede, J. (1973). *Phys. Rev. Lett.* **30**, 797.
- Nehrkorn, C., Purvis, G.D. y Öhrn Y. (1976). *J. Chem. Phys.* **64**, 1752.
- Nielsen E.S., Jørgensen, P. y Oddershede, J. (1980). *J. Chem. Phys.* **73**, 6238.
- Oddershede, J. (1978). *Adv. Quantum Chem.* **11**, 275.
- Oddershede, J. (1987). *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*. Ed. K.P. Lawley, Wiley, New York.
- Oddershede, J. y Jørgensen, P. (1977). *J. Chem. Phys.* **66**, 1541.
- Oddershede, J., Jørgensen, P. y Beebe, N.H.F. (1975). *J. Chem. Phys.* **63**, 2996.
- Oddershede, J., Jørgensen, P. y Beebe, N.H.F. (1977). *Chem. Phys.* **25**, 451.

- Oddershede, J., Jørgensen, P. y Beebe, N.H.F. (1978). *J. Phys. B.* **11**, 1.
- Oddershede, J., Jørgensen, P. y Yeager, D.L. (1984). *Comp. Phys. Rept.* **2**, 33.
- Öhrn, Y. y Born, G. (1981). *Adv. Quantum Chem.* **13**, 1.
- Ortiz, J.V. (1993). *J. Chem. Phys.* **99**, 6716.
- Ortiz, J.V. (1996). *J. Chem. Phys.* **104**, 7599.
- Ortiz, J.V. (1998a). *J. Chem. Phys.* **108**, 108.
- Ortiz, J.V. (1998b). *J. Chem. Phys.* **109**, 5741.
- Ortiz, J.V. (1998c). *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 651.
- Ortiz, J.V. y Zakrzewski, V.G. (1996). *J. Chem. Phys.* **105**, 2762.
- Packer, M., Dalskov, E.K., Enevoldsen, T., Jensen, H.J.Aa. y Oddershede, J. (1996). *J. Chem. Phys.* **105**, 5886.
- Packer, M.J., Sauer, S.P.A. y Oddershede, J. (1994). *J. Chem. Phys.* **100**, 8969.
- Paldus, J. y Cizek, J. (1974). *J. Chem. Phys.* **60**, 149.
- Pickup, B.T. y Goscinski, O. (1973). *Mol. Phys.* **26**, 149.
- Pople, J.A. y Beveridge, D.L. (1970). *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, New York.
- Purvis G.D. y Öhrn, Y. (1974). *J. Chem. Phys.* **60**, 4063.
- Purvis G.D. y Öhrn, Y. (1975). *J. Chem. Phys.* **62**, 2045.
- Ramsey, N.F. (1953). *Phys. Rev.* **91**, 303.
- Redmon, L. T., Purvis G.D., y Öhrn, Y. (1975). *J. Chem. Phys.* **63**, 5011.
- Roothan C.C.J. (1951). *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69.
- Rose, J., Shibuya, T. y McKoy, V. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**, 74.
- Rowe, D.J. (1968). *Rev. Mod. Phys.* **40**, 153.
- Sauer, S.P.A. (1997). *J. Phys. B.* **20**, 3773.
- Sauer, S.P.A., Paidarová, I. y Oddershede, J. (1994). *Theor. Chim. Acta.* **88**, 351.

- Sauer, S.P.A., Spirko, V. y Oddershede, J. (1991). *Chem. Phys.* **153**, 189
- Schiff, L.I. (1968). *Quantum Mechanics*, 3ra. Edición. McGraw-Hill, New York.
- Schirmer, J. (1982). *Phys. Rev. A.* **26**, 2395.
- Schirmer, J., Barth A. y Tarantelli, F. (1988). *Chem. Phys.* **122**, 9.
- Shibuya, T. y Mc.Koy, V. (1970). *Phys. Rev. A.* **2**, 2208.
- Shibuya, T., Rose, J. y Mc.Koy, V. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**, 500.
- Simons, J. (1976). *J. Chem. Phys.* **64**, 4541.
- Simons, J. (1977). *Ann. Rev. Phys. Chem.* **28**, 1.
- Simons, J. y Smith, W.D. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**, 4899.
- Slater, J.C. (1930). *Phys. Rev.* **35**, 210.
- Surján, P.R., Kállay, M. Y Szabados, A. (1998). *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 571.
- Szabo, A. y Ostlund, N.S. (1989). *Modern Quantum Chemistry*. Primera Ed. Revisada. Mc.Graw-Hill, New York.
- Tahir-Kehli, R.A. (1970). *Phys. Rev. B.* **1**, 3163.
- Tahir-Kehli, R.A. y Jarrett, H.S. (1969). *Phys. Rev.* **180**, 544.
- Thouless, D.J. (1961a). *Nucl. Phys.* **22**, 78.
- Thouless, D.J. (1961b). *Quantum Mechanics of Many-Body Systems*. Academic Press, New York.
- Trofimov, A.B. y Schirmer, J. (1995). *J. Phys. B.* **28**, 2299.
- Trofimov, A.B. y Schirmer, J. (1997a). *Chem. Phys.* **214**, 153.
- Trofimov, A.B. y Schirmer, J. (1997b). *Chem. Phys.* **224**, 175.
- Van Duijneveldt, F.B. (1971). *IBM Tech. Rept. No. RJ-945*.
- Von Niesen, W., Schirmer, J. y Cederbaum, L.S. (1984). *Comp. Phys. Rept.* **1**, 57.
- Wick, G.C. (1950). *Phys. Rev.* **80**, 268.
- Yeager, D.L. y Jørgensen, J. (1979). *Chem. Phys. Lett.* **65**, 77.

- Zakrzewski, V.G., Dolgounitcheva, O. y Ortiz, J.V. (1996a). *Int. J. Quantum Chem. Symposium.* **30**, 29.
- Zakrzewski, V.G., Ortiz, J.V., Nichols, J.A., Heryadi, D., Yeager, D.L, Golab, J.T. (1996b). *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 29.
- Zubarev, D.N. (1960). *Sov. Phys. Usp.* **3**, 320.