



Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
del Instituto Politécnico Nacional

Unidad Zacatenco
Departamento de Química

Funcionales de orbitales naturales:
Teoría, Implementación y Aplicaciones

Tesis que presenta

Raúl Amaury Quintero Monsebaiz

Para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias

En la Especialidad de
Ciencias Químicas

Director de la Tesis
Dr. Alberto Vela

Ciudad de México

Febrero 2021

Resumen

Se revisan los teoremas que hacen posible el cálculo de propiedades de sistemas fermiónicos con la matriz de densidad reducida de orden 1 (MDR1); posteriormente se discute como se lleva a la práctica toda la fundamentación de la MDR1 mediante los funcionales de orbitales naturales de Piris (PNOFs). Esta discusión nos lleva al punto medular de esta tesis, que es generalizar los PNOFs para poder calcular sistemas de espín no compensado¹(sistemas con electrones desapareados). Se examina el código DoNOF que permite hacer la evaluación numérica de propiedades atómicas usando la MDR1. Se muestra que los cuellos de botella del DoNOF están asociados a las integrales multicéntricas. Como una alternativa, se desarrolla una maquinaria de integración multidimensional en CUDA y OpenMP. Se describe la implementación en DoNOF de los PNOFs de espín polarizado. Finalmente, se lleva a cabo la validación de estos funcionales con el modelo de Hubbard en una dimensión y se calculan constantes espectroscópicas de moléculas diatómicas de espín polarizado las cuales tienen una calidad comparable a CASSCF y CASPT2².

Abstract

The theorems which enable the calculation of properties of fermionic systems using the reduced density matrix of order 1 (MDR1) are reviewed; then it is discussed how the entire foundation of MDR1 is carried out through the Piris Natural Orbital Functionals (PNOFs). This discussion brings us to the core point of this thesis, which is to generalize the PNOFs in order to calculate non-compensated spin systems¹ (systems with unpaired electrons) and with this the DoNOF code that allows calculations of atomic properties using the MDR1 in numerical form. On the other hand, it is shown that DoNOF bottlenecks are associated with multi-center integrals and accordingly, a multi-dimensional integration machinery is developed in CUDA and OpenMP . Subsequently, polarized spin PNOFs are successfully implemented in DoNOF. Finally, the validation of these functionals is carried out with the Hubbard model in one dimension and the spectroscopic properties of diatomic molecules with polarized spin are calculated, obtaining results similar to CASSCF and CASPT2².

Índice general

1	Introducción.	9
1.1	Mecánica Cuántica.	9
1.2	Propiedades de las Matrices de Densidad Reducidas (MDR).	16
1.3	Matrices de Densidad Reducidas de Orden Uno (MDR1) y Dos (MDR2).	21
2	Objetivos.	29
2.1	Objetivo General.	29
2.2	Objetivos Particulares.	29
3	Teoría del Funcional de Orbitales Naturales.	31
3.1	Teoremas de Hohenberg y Kohn.	31
3.2	Teorema de Gilbert.	34
3.3	Representabilidad de la Matriz de Densidad de Primer Orden.	37
3.3.1	N Representabilidad	37
3.3.2	ν Representabilidad	42
3.4	Ecuaciones de Euler.	45
3.5	Dilema del Potencial Efectivo.	47
4	Funcionales de Orbitales Naturales de Piris (PNOF's).	51
4.1	Reconstrucción de la MDR2 a partir de la MDR1.	51
4.2	Expansión Cumulante.	54
4.3	Reconstrucción de Piris del Cumulante.	57
4.4	N Representabilidad de la MDR2.	60
4.5	Modelo de Pares No Interactuantes (PNOF5) e Interactuantes (PNOF7).	65
4.6	N Representabilidad del PNOF5.	68

5	Funcional de Orbitales Naturales de Espín Polarizado.	73
5.1	Antecedentes.	73
5.2	Formulación de Espín Restringido.	74
5.2.1	Reglas de Suma para las Matrices Π y Δ	75
5.3	Conservación del Espín.	77
5.4	Electrones Desapareados en un Esquema de Pares.	80
5.5	Expresión de la Energía para Sistemas de Espín No Compensado.	82
5.6	PNOF7s y NOF-MP2 para multipletes.	84
6	Implementación y Análisis Numérico de los PNOFs.	89
6.1	Alternativa al Dilema del Potencial Efectivo.	89
6.2	Optimización de los Números de Ocupación.	92
6.3	Diagonalización Iterativa.	94
6.4	Cuellos de Botella en DoNOF.	97
6.5	Paralelización de Cuadraturas en GPUs y OpenMP	102
6.6	Resultados.	105
7	Aplicaciones.	115
7.1	Modelo de Hubbard	115
7.2	Propiedades Espectroscópicas de Moléculas Diatómicas con los PNOFs.	120
8	Conclusiones.	133
9	Perspectivas.	135
10	Apéndice	145
10.1	Obtención de la MDRp.	145
10.2	Expansión Cumulante.	147
10.3	Segunda Cuantización.	148
10.4	Propiedades de la RDM2.	152
10.5	Condiciones D , G y Q	157
10.6	Valor Esperado de \hat{S}^2	163

1 Introducción.

1.1. Mecánica Cuántica.

En mecánica cuántica, al resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo y obtener la función de estado o de onda, Φ , se tiene toda la información sobre el sistema cuántico no relativista, descrito por el Hamiltoniano \hat{H} .³ La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(X_1, \dots, X_N, t)}{\partial t} = \hat{H} \Phi(X_1, \dots, X_N, t) \quad (1.1)$$

donde $i^2 = -1$, \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π , N corresponde al número de partículas y como ya dijimos, Φ es la función de onda la cual contiene toda la información del sistema. Para sistemas electrónicos, la función de onda depende de $4N$ grados de libertad, donde $3N$ de ellos son espaciales y N corresponden al espín. Adicionalmente, para problemas con potenciales dependientes del tiempo, la función de onda puede tener una dependencia temporal. \hat{H} es el operador Hamiltoniano y este operador define o modela al sistema cuántico de interés.

La ecuación (1.1) es una ecuación diferencial parcial, con una dependencia en $3N$ grados de libertad espaciales y N de espín, más el grado de libertad temporal, por consiguiente presenta un sinnúmero de dificultades al tratar de encontrar soluciones exactas cuando se trata de problemas de más de dos cuerpos.

Cuando el Hamiltoniano no depende del tiempo, se puede proponer una solución por separación de variables de la forma

$$\Phi(X_1, \dots, X_N, t) = \Psi(X_1, \dots, X_N) T(t). \quad (1.2)$$

Sustituyendo este producto (1.2) en la ecuación (1.1) y resolviendo la ecuación diferen-

1 Introducción.

cial para $T(t)$, obtenemos que la evolución temporal está dada por

$$T(t) = Ae^{-\frac{iEt}{\hbar}}, \quad (1.3)$$

en donde A es la amplitud y E es la energía. Los estados descritos de esta manera se conocen como estados estacionarios. Por otro lado, la parte espacial de la función de onda se obtiene de resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(X_1, \dots, X_N) = E\Psi(X_1, \dots, X_N). \quad (1.4)$$

En esta ecuación el eigenvalor E corresponde a la energía del sistema. Así, cuando el potencial es independiente del tiempo la función de onda estacionaria que describe al sistema está dada por:⁴

$$\Phi(X_1, \dots, X_N, t) = Ae^{-\frac{iEt}{\hbar}}\Psi(X_1, \dots, X_N), \quad (1.5)$$

donde A es una constante de normalización. La función de onda no tiene sentido físico como tal, ya que, entre otras cosas, es una función compleja. La cantidad con sentido físico es el cuadrado de la función de onda⁵

$$\Phi(X_1, \dots, X_N, t)^* \Phi(X_1, \dots, X_N, t), \quad (1.6)$$

que representa la densidad de probabilidad la cual no cambia con el tiempo cuando el sistema está en un estado estacionario.

Hasta ahora sabemos que el operador Hamiltoniano \hat{H} actúa sobre la función de onda y también mencionamos que a través de éste vamos a modelar al sistema. Su forma general, se compone por un operador de energía cinética y un potencial, esto es:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(X_1, \dots, X_N); \quad (1.7)$$

el primer término es la energía cinética que en mecánica cuántica se asocia al operador $-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2$, donde m_i es la masa de la i ésima partícula. Debido a que estamos modelando un sistema de muchos cuerpos, este operador actúa sobre las N partículas. El segundo término corresponde al potencial $V(X_1, \dots, X_N)$ y este depende de la posición de las $3N$ coordenadas espaciales. Desde esta ecuación y a lo largo de todo este

trabajo utilizaremos unidades atómicas que se definen a partir de $\hbar = e = m_e = 1$, donde e y m_e son la magnitud de la carga y la masa del electrón, respectivamente. En el presente trabajo, estamos interesados en describir propiedades de moléculas que están constituidas por átomos, que a su vez están formados por protones, neutrones y electrones. Por lo tanto, las interacciones entre las partículas que constituyen los átomos y moléculas pueden modelarse mediante el operador Hamiltoniano molecular \hat{H}_{mol} que contiene las interacciones coulómbicas entre núcleos, electrones y núcleos con electrones, y en unidades atómicas se escribe como

$$\begin{aligned} \hat{H}_{mol} = & - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|r_A - r_B|} \\ & - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|r_A - r_i|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|r_i - r_j|}, \end{aligned} \quad (1.8)$$

en donde M_A es la masa del A ésimo núcleo, y se considera que los núcleos y los electrones son partículas puntuales. El primer término es el operador de energía cinética electrónica, el segundo es la energía cinética nuclear, el tercero es la interacción entre núcleos con carga Z_A y Z_B , el cuarto es el potencial de interacción entre núcleos y electrones y el quinto operador corresponde a la interacción entre electrones. Las restricciones $A > B$ en el operador de interacción entre núcleos y $i > j$ entre electrones son para evitar el doble conteo y la autointeracción.

La manera más común de abordar el problema de estructura electrónica de la materia descrito por el Hamiltoniano (1.8) es mediante la aproximación de Born y Oppenheimer⁶, la cuál desacopla lo que el movimiento nuclear del electrónico(en este contexto el movimiento no tiene el mismo sentido clásico ya que formalmente no estamos hablando de trayectorias). Esta aproximación parte de que como los núcleos son mucho más pesados que los electrones se puede considerar que los núcleos son estáticos. Así, la función de onda puede expresarse como un producto separable de las coordenadas electrónicas $\{x_i\}$ y nucleares $\{l_i\}$

$$\Psi(l_1, \dots, l_p, x_1, \dots, x_N) = \Theta(l_1, \dots, l_p) \Psi(x_1, \dots, x_N). \quad (1.9)$$

La función de onda nuclear corresponde a $\Theta(l_1, \dots, l_p)$ y la función de onda electrónica $\Psi(x_1, \dots, x_N)$, es función propia del Hamiltoniano electrónico:

1 Introducción.

$$\hat{H}_{el} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|r_A - r_i|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (1.10)$$

Utilizando el Hamiltoniano electrónico (1.10), obtenemos la ecuación de Schrödinger electrónica

$$\hat{H}_{el} \Psi(x_1, \dots, x_N) = E_{el} \Psi(x_1, \dots, x_N), \quad (1.11)$$

donde E_{el} es la energía del sistema electrónico, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer.

Para la construcción de la función de onda de la ecuación (1.11) primero debemos considerar que estamos trabajando con partículas idénticas (electrones) e indistinguibles. Por otro lado, la mecánica cuántica establece que la función de onda de un sistema de bosones o fermiones debe ser simétrica o antisimétrica, respectivamente. En el presente trabajo estamos enfocados en sistemas de muchos fermiones, de modo que la función de onda debe ser antisimétrica,

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (1.12)$$

El cumplimiento de esta simetría de permutación implica que se está cumpliendo el principio de exclusión de Pauli y que el sistema de fermiones sigue una estadística de Fermi-Dirac.

Sabiendo lo anterior, una forma de representar a la función de onda es mediante un determinante, mejor conocido como determinante de Slater⁷, ya que cumple con la propiedad de cambiar de signo cuando se intercambia cualquier par de filas o columnas. Cada elemento de este determinante es una función de un electrón y si se incluye la dependencia en el espín, se le llama espín orbital. La expansión del determinante tiene la siguiente forma :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_i (-1)^{p_i} P_i \{\phi_j, \phi_k, \dots, \phi_N\} \quad (1.13)$$

donde ϕ_j es el j ésimo espín orbital, N es el número de electrones, P_i es el operador de permutación y p_i es la paridad de la i ésima permutación. Esta expresión simplifica la manipulación algebraica al llevar a cabo operaciones con determinantes de N cuerpos.

Cada función de onda representada por un determinante es una configuración electrónica. Si se utiliza una única configuración para describir un problema de muchos cuerpos estamos dentro de la metodología de Hartree-Fock (HF). En la literatura a este método también se le conoce como teoría de campo autoconsistente, lo que quiere decir, que las soluciones a la ecuación no lineal de HF se comportan como si cada partícula estuviera sujeta a un campo medio generado por todas las partículas restantes. Este campo medio forma parte del operador de Fock \hat{F} ,^{8,9}. Las ecuaciones de HF son un conjunto acoplado de ecuaciones integrodiferenciales las cuales se resuelven de forma iterativa por el procedimiento de campo autoconsistente o SCF, por sus siglas en inglés. Utilizando \hat{H}_{el} y (1.13), en la teoría de HF los espín orbitales se obtienen de resolver

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (1.14)$$

donde \hat{F} es el operador de Fock que incluye contribuciones monoeléctricas y bielectrónicas, éstas últimas a partir de la interacción coulombica entre los electrones, y que dan lugar a una interacción coulombica directa y otra de intercambio, las cuales surgen por la antisimetría impuesta en el determinante (1.13). Es importante señalar que el intercambio toma en cuenta interacciones del mismo espín.

Para describir átomos y moléculas, es necesario utilizar más de una configuración electrónica, dicho de otra forma, es necesario escribir la función de onda como una combinación lineal de configuraciones, lo cual da origen al método que conoce como interacción de configuraciones completo (FCI) o diagonalización exacta, si es que se utilizan todas las posibles configuraciones dentro del espacio orbital considerado. Mediante este método se obtiene la función de onda exacta no relativista y dentro de la aproximación de Born Oppenheimer.(1.11)

Aunque se aproximó el Hamiltoniano electrónico, el problema de muchos electrones sigue siendo bastante complejo como para obtener una solución analítica general. Por tanto, es necesario utilizar métodos aproximados. En estructura electrónica, el método variacional es el más utilizado para resolver metodologías como HF o FCI.¹⁰ El método variacional consiste en variar parámetros de los cuales depende una función de onda de prueba, o función de onda variacional, ϕ hasta que el valor esperado del Hamiltoniano corresponda a un mínimo. Así, el principio variacional nos garantiza que la función

1 Introducción.

variacional óptima cumplirá con

$$\langle \phi | \hat{H}_{el} | \phi \rangle \geq \epsilon_0, \quad (1.15)$$

donde ϵ_0 es la energía exacta del problema y $|\phi\rangle$ debe ser estar normalizada. A pesar de que se utilice el método variacional, la descripción de sistemas de muchos electrones de forma exacta, es una tarea muy compleja. Si tenemos un problema de N electrones con $2k$ espín orbitales, podemos construir $2k!/N!(2k - N)!$ configuraciones, lo cual muestra que el problema tiene una complejidad factorial la cual obstaculiza su abordaje computacional. Por ello, es necesario recurrir a metodologías alternativas, pero antes de entrar de lleno en esta discusión, vale la pena hacer mención de uno de los conceptos más importantes en la mecánica cuántica de la materia. Nos referimos a la energía de correlación electrónica que definió Löwdin¹¹ como:

$$E_{corr} = E_{FCI} - E_{HF}, \quad (1.16)$$

Así, la energía de correlación es la diferencia entre la energía exacta no relativista (FCI) y la energía de HF, que se obtiene con una función de onda monodeterminantal, esto es, una configuración electrónica. Como ya se mencionó, obtener esta energía mediante FCI resulta una tarea titánica a nivel computacional.¹² Las alternativas vía el camino de la función de onda que recuperan gran parte de la energía de correlación y a su vez son menos costosas a nivel computacional son: cúmulos acoplados con excitaciones simples, dobles y triples perturbativas CCSD(T),¹³ Møller-Plesset de segundo orden MP2¹⁴ y espacio activo completo de campo autoconsistente (CASSF),¹⁵ con su variante perturbativa (CASPT2).¹⁶ Las dos primeras al no ser variacionales pueden obtener una energía menor a FCI, mientras que la última, es variacional y bastante más económica, sin embargo, obtener el espacio activo es un problema que depende de cada sistema y no se ha encontrado una forma sistemática para determinarlo.

Como respuesta a los problemas asociados a los métodos de función de onda surgieron metodologías que plantean recuperar la energía de correlación sin necesidad de utilizar la función de onda. La mas popular es la teoría de funcionales de la densidad (DFT),¹⁷ la cuál se basa en los teoremas de Hohenberg-Kohn y que tiene a la teoría de Kohn Sham (KS) como el camino práctico más exitoso para estudiar la estructura electrónica de la

materia y de los cuales se hablará en el siguiente capítulo. El éxito de los funcionales de la densidad aproximados (DFAs) se debe a que la densidad únicamente depende de una coordenada espacial, lo cuál, disminuye el costo computacional de forma drástica.

A pesar de su creciente popularidad, los DFAs presentan algunos inconvenientes; uno de los principales es la aproximación al funcional universal, el cuál depende tanto de la energía de interacción entre electrones (que depende de dos coordenadas electrónicas) como de la energía cinética (que es un funcional fuertemente no local). Por otro lado, la simplificación que implica DFT trajo como consecuencia el surgimiento de una gran cantidad de DFAs semiempíricos, los cuales pierden la cualidad de construirse con base en primeros principios y, consecuentemente, se alejan de las reglas que rigen la mecánica cuántica.¹⁸

Una formulación alternativa que ha ganado popularidad en los últimos años se basa en la teoría de la matriz de densidad reducida de primer orden MDR1. Esta se sustenta en la generalización de los teoremas de Hohenberg y Kohn que se denomina teorema de Gilbert. La MDR1 se diferencia de los métodos de función de onda y de DFT en que la MDR1 es una función que tiene 8 grados de libertad. Dicho de otra forma, depende de dos coordenadas electrónicas. Por lo tanto la MDR1 tiene más información que la densidad electrónica pero mucho menos que la función de onda, lo cual la hace mucho menos costosa que FCI pero un poco más que DFT. Otra característica es que la función que se busca de manera variacional es la MDR1. Dentro de esta formulación también se busca un funcional universal pero este depende únicamente del potencial entre electrones y por lo tanto es mucho más simple de aproximar que los funcionales de DFT. Esta combinación de costo computacional y claridad teórica en la búsqueda del funcional la convierte en una alternativa bastante atractiva y poco explorada. En el presente trabajo nos enfocamos en el método de funcionales de la MDR1, y más específicamente, en la metodología denominada teoría de funcionales de orbitales naturales de Piris (PNOFs) donde se busca su generalización a sistemas con electrones desapareados.

1.2. Propiedades de las Matrices de Densidad Reducidas (MDR).

Como se mencionó en la sección anterior, en el presente trabajo se busca obtener propiedades de sistemas cuánticos a partir de la MDR1; sin embargo, para entender su importancia teórica y práctica, es necesario discutir propiedades de una matriz de densidad más general, la matriz de densidad reducida de orden p (MDRp), para después estudiar como casos particulares la MDR1 y MDR2. Tanto Löwdin como McWeeny discutieron estas propiedades.^{19,20}

La matriz de densidad (MDn) se desarrolló y utilizó por primera vez en mecánica estadística, en donde los sistemas de interés son ensambles.²¹ Posteriormente, se utilizó en problemas de N cuerpos en mecánica cuántica.²² La MDn se construye a partir del producto de una función de onda con su complejo conjugado

$$\gamma^N(x_1 \cdots x_N, x'_1 \cdots x'_N) = \Psi(x_1, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, \dots, x'_N) \quad (1.17)$$

Al igual que en la función de onda, cada coordenada es un tetravector; también puede observarse que depende tanto de un conjunto de coordenadas primadas $\{x'_i\}$ y no primadas $\{x_i\}$, lo cual implica que es más general que la densidad de probabilidad electrónica de N partículas, ya que esta última depende de un conjunto único de coordenadas $\{x\}$. Una manera de interpretar esta definición es que los conjuntos de coordenadas $\{x_i\}$ y $\{x'_i\}$ que aparecen en las funciones Ψ y Ψ^* equivalen a los índices que rotulan a una matriz, y por este motivo se les da el nombre de matrices de densidad.

Hasta este punto hemos utilizado únicamente la representación de coordenadas de la mecánica cuántica. Sin embargo, por diversos motivos se trabajará en otras formulaciones de la mecánica cuántica, como la de bra-Ket ó segunda cuantización y la mecánica matricial.²³ La representación de bra-Ket nos permite escribir la (MDn) mediante los vectores fila (bra) y columna (ket)

$$\hat{\gamma}_N = |\Psi\rangle \langle\Psi|, \quad (1.18)$$

en donde el vector columna $|\Psi\rangle$ representa la función de onda y el vector fila $\langle\Psi|$ representa el complejo conjugado (note que este producto genera una matriz). En

1.2 Propiedades de las Matrices de Densidad Reducidas (MDR).

esta formulación, la MDn es un operador de proyección, que se denomina operador de densidad, $\hat{\gamma}_N$, y tiene la propiedad de ser hermiteano $\hat{\gamma}_N = \hat{\gamma}_N^\dagger$, lo cual tiene como consecuencia que sus eigenvalores siempre son números reales; otra propiedad importante que cumple $\hat{\gamma}_N$ es la nilpotencia.²⁴

Sí la MDn (1.17) corresponde a una superposición lineal de funciones de onda que vienen de un Hamiltoniano en particular, entonces es necesaria una descripción estadística de la matriz de la densidad. En nuestro caso, esto ocurre cuando el sistema de interés es parte de un sistema más grande y cerrado, como por ejemplo un electrón en un baño de electrones. Así, se dice que un estado es puro si está descrito por una función de onda y mezclado si no puede describirse por una única función de onda. Por lo anterior, un estado mezclado puede representarse como un promedio de estados puros mediante la matriz de densidad de ensamble (MDEn)¹⁷

$$\Gamma^N(x_1 \cdots x_N, x'_1 \cdots x'_N) = \sum_i w_i \Psi_i(x_1, \dots, x_N) \Psi_i^*(x'_1, \dots, x'_N), \quad (1.19)$$

donde $\{\Psi_i(x_1, \dots, x_N)\}$ son funciones de onda de estados puros y w_i son los pesos estadísticos, los cuales son números reales no negativos. Cada estado puro Ψ_i tiene una probabilidad w_i . Observe que la MDn y la MDEn dependen de $8N$ grados de libertad mientras la función de onda depende de $4N$. En la formulación de Dirac, la MDEn se puede escribir como

$$\hat{\Gamma}_N = \sum_i w_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \quad (1.20)$$

en donde los pesos cumplen con la condición $\sum_i w_i = 1$. Una condición en común de la MDn y la MDEn es que la traza de ambos operadores es igual a uno, lo cual implica que están normalizadas en una base arbitraria:

$$Tr(\hat{\Gamma}_N) = 1 \quad y \quad Tr(\hat{\gamma}_N) = 1 \quad (1.21)$$

aquí Tr es el operador de traza y este se encarga de sumar todos los elementos diagonales cuando se trata de un espectro discreto; en un espectro continuo se lleva a cabo la integración sobre cada una de las variables.

Para simplificar el álgebra durante el trabajo se utilizarán indistintamente los estados puros ó mezclados para llevar a cabo demostraciones algebraicas o teoremas de forma

1 Introducción.

más conveniente, siempre mencionando si la demostración puede ser recíproca, es decir, si el mismo teorema o demostración aplica tanto para ensamble como para un estado puro.

Hasta ahora se han discutido propiedades de la MDn y la MDEn y sobre la información que posee cada una, pero existe una forma más simple de calcular las propiedades de un sistema mediante la matriz de densidad reducida de orden p (MDRp), que a diferencia de las anteriores, esta depende de p coordenadas donde $p < N$.

El primero que se percató de las MDRp fue Husimi en 1940 al hacer actuar simultáneamente la MDR1 y el operador hamiltoniano del oscilador armónico. En esta dirección, las MDRp cobran sentido y se aprecia su utilidad al escribir los valores esperados de operadores de p cuerpos no locales, $\hat{A}_{ij\dots p}$, los cuales pueden escribirse en términos de la matriz de densidad reducida de orden p como $\langle \hat{\gamma}^p \hat{A}_{ij\dots p} \rangle$.²⁵ Así, si se desea obtener el valor esperado de un operador de p cuerpos $\hat{A}_{ij\dots p}$, sólo se requiere del conocimiento de γ^p , y no de la función de onda. Para demostrar lo anterior, consideremos el valor esperado del operador $\hat{A}_{ij\dots p}$ con una función de onda de estado puro

$$\langle \Psi | \hat{A}_{ij\dots p} | \Psi \rangle = \int dx_1 \dots dx_p \dots dx_N dx'_1 \dots dx'_p \dots dx'_N \prod_i^N \delta(x'_i - x_i) \quad (1.22)$$

$$\frac{1}{p!} \sum_{i > \dots > p} \hat{A}_{ij\dots p} \Psi(x_1, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, \dots, x'_N)$$

en esta expresión, la suma va de $i > \dots > p$ para evitar el p tuple conteo. En la ecuación (1.22) únicamente se necesita la información de la función de onda de 1 hasta p , de modo que, esta expresión puede reescribirse de la siguiente manera (ver Apéndice(10.1)):

$$\langle \hat{A}_{ij\dots p} \rangle = \int dx_1 \dots dx_p dx'_1 \dots dx'_p \prod_i^p \delta(x_i - x'_i) \hat{A}_{ij\dots p} \gamma^p(x_1 \dots x_p, x'_1 \dots x'_p) \quad (1.23)$$

donde se puede ver claramente que el orden de la matriz de densidad reducida coincide con el orden del operador. La MDRp puede obtenerse a través de la traza o integración de $N - p$ coordenadas:

$$\gamma^p(x_1 \dots x_p, x'_1 \dots x'_p) = \binom{N}{p} \int dx_{p+1} \dots dx_N \quad (1.24)$$

1.2 Propiedades de las Matrices de Densidad Reducidas (MDR).

$$\Psi(x_1, \dots, x_p, x_{p+1}, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, \dots, x'_p, x_{p+1}, \dots, x_N)$$

donde $\binom{N}{p}$ es el coeficiente binomial. La MDRp depende de $2p$ variables donde cada una es un tetravector de tres coordenadas espaciales y una de espín. El caso anterior también puede generalizarse para MDRp de ensamble (MDRpe):

$$\Gamma^p(x_1 \dots x_p, x'_1 \dots x'_p) = \binom{N}{p} \sum_i w_i \int dx_{p+1} \dots dx_N \quad (1.25)$$

$$\Psi_i(x_1, \dots, x_p, x_{p+1}, \dots, x_N) \Psi_i^*(x'_1, \dots, x'_p, x_{p+1}, \dots, x_N)$$

en donde ahora se lleva a cabo una suma sobre estados puros de la función de onda del sistema.

Con el procedimiento anterior hemos reducido la complejidad en la evaluación del valor esperado de un operador de p cuerpos pues se requiere de una MDRp y no de una función de onda de N cuerpos. Esta es una gran ventaja tanto conceptual como computacional pues disminuye tanto la complejidad del algoritmo como el tiempo de cómputo necesario para su evaluación. Cabe resaltar, que en el caso de γ^N no se está llevando a cabo contracción alguna, cuando N es el número total de cuerpos en el sistema.

Ya que se demostró la importancia que tienen la MDRp en la evaluación de valores esperados de operadores, ahora estudiaremos sus propiedades. Una de las más importantes es que cumplen con relaciones de jerarquía, esto es, dada una MDRp se pueden obtener todas las MDRp de orden inferior a esta, mediante la integración de una de sus variables. A esta operación se le conoce como reducción de orden o regla de suma parcial. Si en la ecuación (1.24) hacemos $x'_p = x_p$ e integramos con respecto a x_p , obtenemos MDR($p - 1$)

$$\gamma^{p-1}(x_1 \dots x_{p-1}, x'_1 \dots x'_{p-1}) = \left(\frac{p}{N - p + 1} \right) \int dx_p \gamma^p(x_1 \dots x_p, x'_1 \dots x'_p) \quad (1.26)$$

Lo que podemos concluir de esta regla es que mediante la integración de la MDRp con respecto a la p ésima coordenada se obtiene la MDR($p-1$).

1 Introducción.

Otra propiedad importante es la normalización o regla de suma. Esta se obtiene tomando la traza de una MDRp:

$$\int dx_1 \dots dx_p \gamma^p(x_1 \dots x_p, x_1 \dots x_p) = \binom{N}{p}. \quad (1.27)$$

Otra característica de las matrices de densidad reducidas es que son positivo definidas.

$$\gamma^p(x_1 \dots x_p, x'_1 \dots x'_p) \geq 0 \quad (1.28)$$

El conjunto de condiciones asociadas a la MDRp (1.26)(1.27)(1.28) nos servirán más adelante como una guía para aplicar las matrices de densidad reducidas en problemas prácticos de estructura electrónica.

Algo que no se mencionó es que las MDRp, en el caso de ser estados puro son operadores de proyección, ya que al aplicarse dos veces regresa el mismo valor, mientras que las MDRpe son un promedio de estos operadores de proyección. Considerando las MDRp, ya sea de estado puro o de ensamble, al escribirse como un operador, admite un conjunto de eigenfunciones $\{\kappa_i\}$ y eigenvalores $\{\sigma_i\}$, esto es

$$\int dx_1 \dots dx_p \gamma^p(x_1 \dots x_p, x'_1 \dots x'_p) \kappa_i(x_1 \dots x_p) = \sigma_i \kappa_i(x'_1 \dots x'_p) \quad (1.29)$$

donde σ_i es el número de ocupación de p electrones mientras que $\kappa_i(x_1 \dots x_p)$ es una función de p partículas. Vale la pena mencionar que en (1.29) la acción del operador es primar las coordenadas de la eigenfunción $\kappa_i(x'_1 \dots x'_p)$ y multiplicarla por su correspondiente ocupación natural. Por lo tanto, como cualquier operador, la MDRp puede escribirse en su descomposición espectral de eigenvalores y eigenfunciones de la siguiente manera

$$\hat{\gamma}_p = \sum_i \sigma_i |\kappa_i\rangle \langle \kappa_i| \quad (1.30)$$

Si recordamos la interpretación probabilística de la MDRp, es claro que el eigenvalor σ_i es proporcional a encontrar p electrones ocupando un estado de p cuerpos $|\kappa_i\rangle$; por lo tanto, en un estado puro σ_i será igual a p .

Debido a que la MDRp (1.25) es antisimétrica en cada índice, estas se hacen cero si

1.3 Matrices de Densidad Reducidas de Orden Uno (MDR1) y Dos (MDR2).

uno o más índices son iguales. Para los elementos diagonales de la MDR_p obtenemos

$$\gamma^p(x_1 \dots x_1, x_1 \dots x_p) = 0, \quad (1.31)$$

lo que muestra que para distancias pequeñas, el requerimiento de antisimetría nos lleva a un efecto de correlación que mantiene distanciados a los fermiones con espines paralelos; este fenómeno es consecuencia del principio de Pauli.^{7,26}

Es importante mencionar que todas las condiciones anteriormente vistas aplican para el estado de ensamble y en general, comparten gran parte de las condiciones de estados puros, a excepción de la idempotencia. Así, para estados puros y mezclados puede escribirse

$$\hat{\gamma}^p \hat{\gamma}^p = \hat{\gamma}^p \quad \hat{\Gamma}_p \hat{\Gamma}_p \neq \hat{\Gamma}_p \quad (1.32)$$

Por último, la interpretación de la matriz de densidad ha sido un punto controvertible, particularmente respecto a sus elementos no diagonales, pero es indiscutible cuando las coordenadas primadas de las MDR_p son promediadas, en este caso, la interpretación física asociada a estas funciones es la densidad probabilidad simultánea de encontrar p electrones en p puntos diferentes del espacio tridimensional.

1.3. Matrices de Densidad Reducidas de Orden Uno (MDR1) y Dos (MDR2).

Hasta aquí, se han mostrado propiedades generales de una matriz de densidad de orden p , pero como lo indica la ecuación (1.23), el orden de la matriz corresponde con el del operador. De esta manera, si se quiere estudiar la estructura electrónica de la materia se tiene que utilizar el Hamiltoniano electrónico (1.10), el cual está compuesto por operadores de uno y dos cuerpos y así, el valor esperado del Hamiltoniano, esto es, la energía del sistema, se puede escribir y calcular a partir de la MDR1 y la MDR2. Por este motivo, a continuación se presentan las propiedades generales de estas matrices para así poder discutir a detalle como evaluar, mediante las MDR1 y MDR2, los operadores que componen el Hamiltoniano electrónico (1.10).

Para obtener la MDR1 que corresponda a una función de onda de estados puros se

1 Introducción.

debe remplazar p por 1 en la ecuación (1.24) para así obtener la expresión

$$\gamma^1(x, x') = N \int dx_2 \cdots dx_n \Psi^*(x, x_2, \dots, x_N) \Psi(x', x_2, \dots, x_N), \quad (1.33)$$

en donde a diferencia de la densidad electrónica esta no corresponde a un observable. Por otro lado, para estados mezclados se tiene

$$\Gamma^1(x, x') = N \int dx_2 \cdots dx_N \quad (1.34)$$

$$\sum_i p_i \Psi_i(x, x_2, \dots, x_N) \Psi_i^*(x', x_2, \dots, x_N).$$

En ambas ecuaciones, (1.33) y (1.34), la dependencia es explícita en un par de coordenadas electrónicas. A partir de su definición está claro que tanto la MDR1 como la MDR1 de ensamble (MDR1e) están normalizadas al número de electrones

$$\int dx dx' \gamma^1(x, x') = N. \quad (1.35)$$

Esta condición asegura la conservación del número de electrones, de ahí que sea una de las condiciones suficientes para garantizar el cumplimiento de la N-representabilidad de la MDR1, lo cual se discutirá mas ampliamente en el siguiente capítulo.

La MDR1 en forma de un operador de coordenadas también se conoce como operador de densidad. Este operador integral se define como

$$\hat{\gamma}^1 = \int dx \gamma^1(x, x'), \quad (1.36)$$

el cual tiene como eigenfunciones los orbitales naturales $\varphi_i(x)$ y como eigenvalores los números de ocupación n_i (para $\hat{\Gamma}^1$ son fraccionarios mientras que para $\hat{\gamma}^1$ son enteros).

De este modo, se cumple con la ecuación de eigenvalores

$$\hat{\gamma}^1 \varphi_i(x) = n_i \varphi_i(x'). \quad (1.37)$$

Note que al aplicar el operador de densidad a un orbital natural se obtiene el mismo orbital natural pero evaluado en la coordenada primada. Por lo tanto, se está proyec-

1.3 Matrices de Densidad Reducidas de Orden Uno (MDR1) y Dos (MDR2).

tando al orbital natural de un conjunto de coordenadas no primadas x a un conjunto primado x' .

Al diagonalizar la MDR1 mediante una transformación unitaria, la MDR1 puede representarse mediante su descomposición espectral en términos de sus eigenvalores y eigenfunciones

$$\hat{\gamma}^1(x, x') = \sum_i n_i \varphi_i^*(x) \varphi_i(x'). \quad (1.38)$$

Observe que esta expansión se lleva a cabo en términos de los elementos diagonales de la MDR1, y de hecho, toda la teoría desarrollada en este ámbito utiliza la forma diagonal de la MDR1 (1.38). Por este motivo es más conveniente referirse a este método como **Teoría de Funcionales de Orbitales Naturales**.

Existe una forma alternativa de expresar el operador de la MDR1 (1.36) que es más adecuada para una teoría de muchos cuerpos; esta parte de una representación en una base orbital,

$$\hat{\gamma}^1 = n_p \delta_{pq}, \quad (1.39)$$

donde los índices p y q son índices de orbitales y δ_{pq} corresponde al delta de Kroneker.

El siguiente paso es mostrar que $\hat{\gamma}^1$ comparte un conjunto completo de funciones de base con el operador Hamiltoniano \hat{H}_{el} . En esta dirección, es trivial demostrar la validez del siguiente conmutador^{27,28}

$$[\hat{\gamma}^1, \hat{H}_{el}] = 0 \quad (1.40)$$

A continuación se presentan algunas propiedades de la MDR2. Para un estado puro se tiene

$$\gamma^2(x_1, x_2, x'_1, x'_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int dx_3 \cdots dx_n \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n) \Psi(x'_1, x'_2, \dots, x_n). \quad (1.41)$$

Ahora se integra de x_3 a x_n , y por tanto, γ^2 depende de 4 coordenadas electrónicas. Al igual que la MDR1, el ensamble de la MDR2 se compone por un promedio de MDR2 de estados puros:

$$\Gamma^2(x_1, x_2, x'_1, x'_2) = \sum_i g_i \gamma_i^2(x_1, x_2, x'_1, x'_2) \quad (1.42)$$

1 Introducción.

donde ahora, el conjunto $\{g_i\}$ representa la probabilidad de encontrar un par electrónico.

Para la MDR2 la regla de suma o normalización es la siguiente

$$\int dx_1 dx_2 dx'_1 dx'_2 \gamma^2(x_1, x_2, x'_1, x'_2) = \frac{N(N-1)}{2}, \quad (1.43)$$

en donde cabe resaltar que $\frac{N(N-1)}{2}$ es el número de pares indistinguibles de electrones que se pueden formar a partir de N electrones totales en el sistema.

Puesto que el la MDR2 depende de cuatro coordenadas electrónicas, si integramos simultáneamente sobre cualquier par de las mismas obtendremos el siguiente resultado

$$\int dx_2 dx'_2 \gamma^2(x, x_2, x', x'_2) = \left(\frac{N-1}{2}\right) \gamma^1(x, x') \quad (1.44)$$

en donde, a partir de la integración, puede obtenerse la MDR1 a partir de la MDR2. Como lo mencionamos al final de la primera sección, estamos interesados en trabajar con la MDR1, por lo tanto esta regla (1.44) es crucial ya que nos da una relación entre la MDR1 y MDR2, lo cual, como veremos más adelante, servirá como una guía de como utilizar la MDR1. Algunas preguntas que surgen al pensar en la ecuación (1.44) son: ¿Es posible llevar a cabo una construcción de la MDR2 a partir de la MDR1? ¿Qué tanta información se pierde al integrar la MDR2 para obtener la MDR1?. Estas preguntas son uno de los principales motivos de estudio en este trabajo.

En la primera mitad de esta sección discutimos las propiedades matemáticas de la MDR1 y MDR2 sin preocuparnos por el espín. Para incorporarlo debemos recordar que el Hamiltoniano electrónico (1.10) es no relativista, y por lo tanto, independiente del espín; esto tiene como resultado que los operadores de espín \hat{S}_z y \hat{S}^2 conmutan con el Hamiltoniano electrónico, es decir, comparten un conjunto completo de eigenfunciones. Con estas eigenfunciones construimos las MDR1 y MDR2. De esta manera, podemos integrar los componentes de espín y quedarnos con las coordenadas espaciales

$$\gamma^1(r, r') = \int ds \gamma^1(rs, r's) \quad (1.45)$$

para así poder generar una matriz de densidad reducida de primer orden sin espín y

1.3 Matrices de Densidad Reducidas de Orden Uno (MDR1) y Dos (MDR2).

de esta forma expandir la MDR1 en bloques de espín α y β para obtener

$$\gamma^1(x, x') = \gamma^{1\alpha\alpha}(r, r') + \gamma^{1\beta\beta}(r, r') \quad (1.46)$$

en donde solamente sobreviven los espines paralelos pues por ortogonalidad los términos cruzados de espines opuestos se cancelan.

En principio la MDR2 se puede expandir en 16 bloques de espín, de los cuales únicamente 6 son diferentes a cero por la ortogormalidad de espín. De estos 6 hay tres que son linealmente independientes. Los bloques paralelos $\gamma^{2\beta\beta, \beta\beta}$ y $\gamma^{2\alpha\alpha, \alpha\alpha}$, no poseen una simetría en específico, y los bloques antiparalelos $\gamma^{2\beta\alpha, \beta\alpha}$ deben cumplir con la antisimetría. Por esta razón la MDR2 se expande en cuatro bloques linealmente independientes²⁹⁻³¹

$$\hat{\gamma}^2(r_1 r_2, r'_1 r'_2) = \gamma^{2\alpha\alpha, \alpha\alpha}(r_1 r_2, r'_1 r'_2) + \gamma^{2\alpha\beta, \alpha\beta}(r_1 r_2, r'_1 r'_2) + \quad (1.47)$$

$$\gamma^{2\beta\beta, \beta\beta}(r_1 r_2, r'_1 r'_2) + \gamma^{2\beta\alpha, \beta\alpha}(r_1 r_2, r'_1 r'_2)$$

Para que esta combinación lineal respete la simetría de espín es necesario que las MDR2 sean simultáneamente eigenfunciones de los operadores de espín \hat{S}_z y \hat{S}^2 . Utilizando la definición del operador \hat{S}_z , es claro que su eigenfunción es la MDR1, pero gracias a la reducción de orden, la ecuación de eigenvalores puede escribirse en términos de la MDR2

$$\hat{S}_z \int dx_2 dx'_1 \gamma^2(x, x_2, x', x'_2) = M_S \int dx_2 dx'_1 \gamma^2(x, x_2, x', x'_2) \quad (1.48)$$

donde el eigenvalor M_S puede tomar los valores $-S, -S + 1, -S + 2, \dots, S - 1, S$. La función propia del operador \hat{S}^2 es la MDR2 completa, y se escribe²²

$$\hat{S}^2 \gamma^2(r_1 r_2, r'_1 r'_2) = S(S + 1) \gamma^2(r_1 r_2, r'_1 r'_2). \quad (1.49)$$

Una vez definidas las propiedades de la MDR1 y la MDR2 podemos cumplir el propósito inicial del capítulo, que es evaluar los valores esperados de los operadores que forman parte del Hamiltoniano electrónico. Comenzaremos con el caso más simple

1 Introducción.

que es el operador núcleo electrón; este depende de la posición del i ésimo electrón y paramétricamente de las posiciones nucleares $\{r_A\}$. El valor esperado de este operador está dado por

$$\langle V_{en} \rangle = \int dr_1 dr'_1 \left(\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|r_A - r_i|} \right) \gamma^1(r_1, r'_1) \delta(r_1 - r'_1) \quad (1.50)$$

Como este operador es únicamente multiplicativo, la delta de Dirac puede actuar primero que la MDR1, y haciendo un poco de álgebra podemos escribir este valor esperado

$$\langle V_{en} \rangle = \int dr_1 \left(\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|r_A - r_i|} \right) \gamma^1(r_1, r_1), \quad (1.51)$$

donde el potencial núcleo electrón puede escribirse como un funcional de los elementos diagonales de la MDR1 o también conocida como **densidad electrónica**: $V_{en}[\gamma^1(r_1, r_1)]$. Este resultado se obtiene gracias a que el operador de la interacción núcleo electrón es multiplicativo y por lo tanto local.

El valor esperado del operador de energía cinética electrónica se escribe

$$\langle T \rangle = \int dr_1 dr'_1 \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \gamma^1(r_1, r'_1) \delta(r_1 - r'_1) \quad (1.52)$$

Esta contribución a la energía está compuesta por el operador Laplaciano y este a su vez contiene las derivadas parciales respecto a las coordenadas espaciales electrónicas; esto genera un cambio en la función propia (MDR1) impidiendo que actúe la delta de Dirac, y por lo tanto, el operador de energía cinética es no local ya que es no multiplicativo. De esta manera, la MDR1 conserva sus elementos no diagonales $T[\gamma^1(x, x')]$.

El operador de repulsión electrónica actúa sobre dos electrones simultáneamente por lo tanto este puede calcularse con la MDR2, a saber,

$$\langle V_{ee} \rangle = \int dr_1 dr_2 \frac{\gamma^2(r_1 r_2, r_1 r_2)}{|r_1 - r_2|}. \quad (1.53)$$

Análogamente al caso del operador V_{en} , el operador de interacción entre electrones es multiplicativo, por lo tanto, dos deltas de Dirac actúan primero que la MDR2 dejando a esta en términos únicamente de sus elementos diagonales.

Haciendo uso de las ecuaciones (1.51) (1.52) y (1.53) en (1.11), la energía no relati-

vista puede escribirse en términos de la MDR1 y MDR2 como

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \gamma^N \rangle = \int dr_1 dr'_1 \left(- \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|r_A - r_i|} \right) \gamma^1(r_1, r'_1) \delta(r_1 - r'_1) \quad (1.54) \\ + \int dr_1 dr_2 \frac{\gamma^2(r_1 r_2, r_1 r_2)}{|r_1 - r_2|}, \end{aligned}$$

en donde se hizo una contracción de la MDn a las MDR1 y MDR2. Si se utiliza la regla de reducción de orden (1.44) en el primer término del lado derecho de (1.54) obtenemos

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \gamma^2 \rangle = \int dr_1 dr_2 \left[\left(\frac{2}{N-1} \right) \int dr'_1 \left(- \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|r_A - r_i|} \right) \delta(r_1 - r'_1) \right. \\ \left. + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right] \gamma^2(r_1 r_2, r_1 r_2). \quad (1.55) \end{aligned}$$

Este resultado demuestra que la energía puede expresarse de **manera exacta** como un funcional de la MDR2 $E[\Gamma^2]$.

Coulson fue el primero en notar esta simplificación y lanzó un reto en 1959 en una conferencia en Colorado,³² el cual consistía en reducir el problema de N cuerpos en mecánica cuántica a uno de 2 cuerpos. Coleman abordó este problema de manera práctica e intentó resolver el átomo de litio utilizando como función variacional la MDR2, pero pronto se dio cuenta que se necesitaban restricciones adicionales para garantizar el mapeo entre una función de onda antisimétrica y la MDR2. Las restricciones para llevar a cabo este cometido las denominó **condiciones de N representabilidad**.³³ A partir del surgimiento de esta problemática físicos y matemáticos han buscado exhaustivamente la condiciones de N-representabilidad en mecánica cuántica de muchos cuerpos. Posteriormente, los trabajos de Carmela Valdemoro y colaboradores en la solución de la ecuación de Schrödinger contraída (CSE),³⁴ se basan en la proyección de la ecuación de Schrödinger de N cuerpos a un espacio de dos electrones. La ecuación de Schrödinger contraída se obtiene a partir las ecuaciones (1.54) y (1.44) y es

$$E = Tr ({}^2K \gamma^2), \quad (1.56)$$

1 Introducción.

donde 2K es el Hamiltoniano reducido de dos electrones

$${}^2K = \frac{1}{N-1} \left(- \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|r_A - r_i|} \right) + \frac{1}{2|r_1 - r_2|}. \quad (1.57)$$

Esta ecuación sugiere que se puede llevar a cabo la evaluación de la energía del estado basal de un sistema de muchos electrones a través de la resolución de un problema dos electrones. Cabe mencionar que Cohen³⁵ y Nakatsuji³⁶ formularon de forma diferente la CSE.

Hasta ahora todo parece indicar que la formulación correcta de la mecánica cuántica de muchos cuerpos es a través de la resolución de (1.56), pero por la jerarquía existente en las matrices de densidad reducida, la MDR2 depende de la MDR3 y la MDR4 lo cual implica información adicional a la MDR2. Dentro de este campo Mazzioti y colaboradores han avanzado bastante a través de la expansión cumulante.³⁷

A pesar de la extraordinaria tarea que se ha emprendido sobre la búsqueda de restricciones, hasta la fecha no se ha podido encontrar un conjunto completo de las mismas. Sin embargo, se han planteado condiciones necesarias más no suficientes para la N representabilidad de la MDR2. A estas se les conoce como las condiciones **D**, **G**, **Q**.^{33,38} Por otro lado, se encontraron algunas condiciones necesarias de la MDR3 que sirven para restringir la MDR2, mejor conocidas como condiciones T1 y T2.³⁹ Considerando este conjunto de constricciones la optimización de la energía con respecto a la MDR2 nos lleva a una energía menor que la correspondiente a la energía exacta del estado basal. Por este motivo, de manera alternativa, Mario Piris desarrolla un funcional que se basa en la MDR1 y muestra como se pueden mejorar los funcionales, sistemáticamente, incorporando condiciones necesarias de la MDR2.^{37,40,41} Esta formulación es conocida como **Teoría de Funcionales de Orbitales Naturales de Piris (PNOFs)**. Esta teoría tiene la ventaja de que las condiciones necesarias y suficientes que garantizan que la MDR1 sea N representable son conocidas,³³ y por lo tanto, la energía puede escribirse como un funcional de la MDR1 pero reconstruyendo a la MDR2. Como ejemplo, las reglas que se describieron en las ecuaciones (1.35), (1.43) y (1.44), son algunas de las condiciones adicionales que nos van a garantizar la reconstrucción de la RDM2 en términos de la RDM1.

2 Objetivos.

2.1. Objetivo General.

Derivar en detalle la formulación física y matemática de la teoría de funcionales de orbitales naturales de Piris (PNOFs) y los algoritmos computacionales de su implementación en el código llamado **Donostia Natural Orbital Functional (DoNOF)** para desarrollar, implementar computacionalmente y aplicar una extensión de los PNOFs al caso de sistemas con electrones desapareados.

2.2. Objetivos Particulares.

1. Analizar a fondo con la teoría de funcionales de la matriz de densidad de primer orden y especialmente en aquella que usa los orbitales naturales e incorpora condiciones de N representabilidad (PNOF).
2. Determinar los cuellos de botella en la ejecución del programa.
3. Desarrollar algoritmos alternativos que puedan usarse en la implementación de los PNOFs en arquitecturas computacionales de tipo GPU.
4. Generalizar los funcionales PNOF5, PNOF7 y PNOF7s para el caso de espín no compensado, respetando las condiciones de N representabilidad de la MDR1 y conservando la simetría de espín.
5. Validar el funcional generalizado en el modelo de Hubbard de una dimension.
6. Aplicar el funcional generalizado a moléculas diatómicas heteronucleares con multiplicidades diferentes a singuletes.

3 Teoría del Funcional de Orbitales Naturales.

3.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn.

En el capítulo anterior revisamos propiedades puramente matemáticas de las matrices de densidad reducidas, las cuales serán útiles para las demostraciones que justifican su uso en la mecánica cuántica de muchos cuerpos. La conclusión más importante del capítulo previo es la demostración de que la evaluación de la energía de un sistemas de N electrones interactuantes en un potencial externo generado por un conjunto de núcleos se determina de forma exacta conociendo la MDR2. En 1964 se dio un paso enorme al demostrar que el problema de N electrones puede simplificarse todavía más pues la energía es un funcional de los elementos diagonales de la MDR1, esto es, de la densidad electrónica. Nos referimos a los teoremas de Hohenberg y Kohn (HK), que mostraron como reducir el problema de N electrones a un problema de un cuerpo a través de un funcional que depende de la densidad electrónica. Los teoremas de HK a su vez motivaron el enunciar y demostrar el teorema de Gilbert que establece que la energía también es un funcional de la MDR1 completa. Así, en este capítulo primero presentaremos los teoremas de Hohenberg y Kohn, para posteriormente discutir el teorema de Gilbert que nos permite utilizar a la MDR1 como función variacional.

Para discutir los teoremas de Hohenberg y Kohn⁴² es necesario recordar la definición de la densidad electrónica que es la diagonal de la MDR1

$$\gamma^1(r_1, r_1) = N \int dr_2 \cdots dr_n \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N). \quad (3.1)$$

Claramente, la densidad electrónica depende únicamente de una coordenada, lo cual la convierte en una función mucho más simple que la función de onda o la MDR1.

3 Teoría del Funcional de Orbitales Naturales.

Cabe mencionar que la notación más comúnmente usada para la densidad electrónica en química es $\rho(r)$ y en física $n(r)$,

Otra variable que juega un papel importante en estos teoremas es el potencial externo local $v(r_1, r'_1) = \delta(r_1 - r'_1)v(r_1)$, el conocimiento del cual, de acuerdo con la relación funcional que val del Hamiltoniano electrónico a la función de onda permite obtener a la densidad electrónica del estado basal correspondiente. Por consiguiente; la densidad es un funcional de $v(r_1)$

$$v(r_1) \rightarrow \rho(r_1). \quad (3.2)$$

En el caso de átomos y moléculas, el potencial externo corresponde a la interacción núcleo electrón.

Lo que establece el primer teorema de Hohenberg y Kohn es el mapeo inverso al que se presenta en la ecuación (3.2), esto es, $\rho(r_1) \rightarrow v(r_1)$. De esta manera, el primer teorema de HK establece la existencia del mapeo uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo local

$$\rho(r_1) \leftrightarrow v(r_1) \quad (3.3)$$

lo cual se cumple cuando el estado basal es no degenerado.

Para comenzar con la demostración del primer teorema, consideremos un potencial externo $v'(r_1)$ que difiera por una constante de $v(r_1)$:

$$v(r_1) - v'(r_1) \neq \text{constante} \quad (3.4)$$

Con cada potencial externo vamos a poder construir un Hamiltoniano diferente:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{v} \quad (3.5)$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{v}' \quad (3.6)$$

y la función de onda asociada a cada Hamiltoniano satisface una ecuación de Schrödinger diferente. Si suponemos lo contrario, podemos construir el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\hat{H}'\Psi_0 = E'_0\Psi_0 \quad (3.7)$$

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (3.8)$$

Substrayendo la ecuación (3.7) de (3.8) obtenemos

$$(\hat{v} - \hat{v}') \Psi_0 = (E - E') \Psi_0 \quad (3.9)$$

Dividiendo (3.9) entre Ψ_0 llegamos a la siguiente contradicción

$$v(r_1) - v'(r_1) = \text{constante} \quad (3.10)$$

Por lo tanto, dos potenciales externos diferentes que generan la misma función de onda no pueden diferir por más de una constante arbitraria.

Ahora necesitamos probar que $\rho(r_1) \rightarrow \Psi_0$. Para esto tomamos en cuenta de nuevo la premisa (3.4), pero esta vez considerando que un potencial externo diferente genera una función de onda diferente, con lo cual podemos escribir la siguiente desigualdad:

$$E' = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \quad (3.11)$$

en donde \hat{H}' puede expresarse como

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{v}' = \hat{H} + \hat{v}' - \hat{v}. \quad (3.12)$$

Sustituyendo la ecuación (3.12) en (3.11) tenemos

$$\begin{aligned} E' &< \langle \Psi_0 | \hat{H} + \hat{v}' - \hat{v} | \Psi_0 \rangle \\ E' &< E + \int dr [\hat{v}' - \hat{v}] \rho(r_1) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Si ahora comenzamos con el valor esperado \hat{H} , invirtiendo los roles de Ψ'_0

$$E < E' + \int dr [\hat{v} - \hat{v}'] \rho(r_1). \quad (3.14)$$

Si ahora sumamos las ecuaciones (3.13) y (3.14) llegamos al siguiente absurdo

$$E' + E < E + E'. \quad (3.15)$$

Por lo tanto, diferentes estados basales $\Psi_0 \neq \Psi'_0$ deben corresponder a diferentes

3 Teoría del Funcional de Orbitales Naturales.

densidades $\rho_0 \neq \rho'_0$ y queda demostrada la existencia del mapeo

$$\rho \rightarrow \Psi_0 \rightarrow v \quad (3.16)$$

Esto implica que $v(r_1)$ es un funcional único de la densidad

Ahora consideremos que $\rho \rightarrow \Psi_0$; entonces, los operadores $\hat{T}[\rho]$ y $\hat{V}_{ee}[\rho]$ también son funcionales de la densidad y podemos escribir la energía total como un funcional de la densidad

$$E[\Psi_0[\rho]] = \langle \Psi_0[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{v} | \Psi_0[\rho] \rangle. \quad (3.17)$$

Ya que sabemos que el valor esperado del potencial externo puede calcularse mediante la densidad,

$$E[\rho] = \langle \Psi_0[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0[\rho] \rangle + \int dr \hat{v}(r) \rho(r) \quad (3.18)$$

Se define

$$F[\rho] \equiv \langle \Psi_0[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0[\rho] \rangle \quad (3.19)$$

que es un funcional universal, pues es válido para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo.

El segundo teorema de HK establece que la energía del estado basal no degenerado $E[\rho]$ se obtiene de minimizar el funcional 3.18, siempre y cuando las funciones admisibles cumplan con las condiciones que garantizan la N representabilidad de la densidad, a saber^{17,43}

$$\rho(r) \geq 0 \quad \int dr \rho(r) = N \quad \int dr \left| \nabla \rho(r)^{\frac{1}{2}} \right|^2 < \infty. \quad (3.20)$$

A pesar de que se conocen las condiciones de N representabilidad de la densidad, las condiciones asociadas al funcional son bastante más complejas⁴⁴ lo cual hace bastante complicado construir un funcional aproximado N representable.

3.2. Teorema de Gilbert.

El teorema de Gilbert⁴³ es una generalización de los teoremas de Hohenberg y Kohn para el caso de un potencial externo no local, es decir, un potencial que simultáneamente

depende de dos puntos en el espacio, esto es,

$$\hat{v}(x, x') \neq \hat{v}(x) \delta(x - x') \quad (3.21)$$

En muchos problemas se busca trabajar únicamente con los electrones de valencia fijando los electrones cercanos al núcleo como un potencial externo el cual es altamente no local. Así, los pseudopotenciales que son no locales están justificados mediante esta extensión. Existen otras motivaciones de mayor relevancia que se discutirán a lo largo de esta sección.

En la demostración de este teorema simplificaremos mucho el álgebra ya que la demostración es muy similar a la de los teoremas de Hohenber y Kohn, con la diferencia que dentro de la generalización a potenciales externos no locales no puede existir un mapeo uno a uno entre el potencial externo no local y la función de onda del estado basal debido a que en este caso el potencial externo no es multiplicativo

$$\begin{aligned} \hat{v}(x, x') &\rightarrow \gamma^1, \\ \gamma^1 &\nrightarrow \hat{v}(x, x'). \end{aligned} \quad (3.22)$$

De cualquier forma, lo que buscamos es el mapeo $\gamma^1 \rightarrow \Psi_0$, lo cual es suficiente para usar la MDR1 para calcular las propiedades del sistema.

Consideremos dos potenciales externos no locales $\hat{v}(x, x')$ y $\hat{v}'(x, x')$ los cuales generan dos diferentes funciones de onda no degeneradas Ψ_0 y Ψ'_0 , respectivamente. De esta manera, podemos escribir las siguientes ecuaciones de Schrödinger:

$$\begin{aligned} H\Psi_0 &= E_0\Psi_0 \\ H'\Psi'_0 &= E'_0\Psi'_0 \end{aligned} \quad (3.23)$$

Utilizando el principio variacional en las ecuaciones (3.23) tenemos

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < E = \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle \\ E'_0 &= \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle < E' = \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (3.24)$$

3 Teoría del Funcional de Orbitales Naturales.

Tomando la diferencia de las ecuaciones (3.24) obtenemos la desigualdad

$$\begin{aligned}\Delta E &= (E' - E_0) + (E - E'_0) > 0 \\ &= \langle \Psi'_0 | (\hat{H}' - \hat{H}) | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi_0 | (\hat{H} - \hat{H}') | \Psi_0 \rangle\end{aligned}\quad (3.25)$$

Debido a que la energía cinética y el potencial entre electrones es el mismo para \hat{H} y \hat{H}' podemos dejar la expresión anterior únicamente en términos del potencial externo no local $\hat{v}(x, x')$ ó $\hat{v}'(x, x')$

$$\Delta E = \langle \Psi'_0 | (\hat{v}' - \hat{v}) | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi_0 | (\hat{v} - \hat{v}') | \Psi_0 \rangle > 0 \quad (3.26)$$

donde los operadores están definidos únicamente en términos de los potenciales externos no locales y estos pueden calcularse mediante la MDR1,

$$\Delta E = \langle (\hat{v}' - \hat{v}) \gamma_0^1 \rangle + \langle (\hat{v} - \hat{v}') \gamma_0'^1 \rangle > 0 \quad (3.27)$$

Haciendo un poco de álgebra en (3.27) obtenemos

$$\Delta E = \langle (\hat{v}' - \hat{v}) (\gamma_0'^1 - \gamma_0^1) \rangle < 0 \quad (3.28)$$

Por lo tanto, las matrices $\gamma_0'^1 \neq \gamma_0^1$. Con esto podemos afirmar que a cada función de onda le corresponde una única MDR1. Esto concluye el mapeo uno a uno entre la MDR1 y la función de onda.

$$\gamma_0^1 \leftrightarrow \Psi'_0. \quad (3.29)$$

Vale la pena resaltar que Gilbert menciona en este artículo que se puede llevar a cabo esta demostración para estados puros o de ensamble.

Considerando la ecuación (3.29) podemos establecer la existencia del funcional universal

$$E[\gamma_0^1, \hat{v}] = \int \int \delta(x - x') \hat{v}(x, x') \gamma_0^1(x, x') dx + F\left[\gamma_0^1, \hat{V}_{ee}, \frac{1}{2}\nabla^2\right] \quad (3.30)$$

El funcional desconocido F , es exacto y depende únicamente de la MDR1 y en estructura electrónica involucra a los operadores de energía cinética y a la interacción

núcleo electrón. En principio, el dominio de $\{\gamma_0^1\}$ son las funciones de onda de sistemas de N partículas que provengan de potenciales externos locales o no locales.

3.3. Representabilidad de la Matriz de Densidad de Primer Orden.

3.3.1. N Representabilidad

Por el teorema de Gilbert, sabemos que a partir de la MDR1 podemos conocer las propiedades de sistemas cuánticos como la energía del estado basal, pero el teorema no considera que restricciones deben imponerse para garantizar el mapeo entre la MDR1 y la función de onda; a este conjunto de condiciones se les conoce como condiciones de N representabilidad de la MDR1. En esta dirección Gilbert⁴³ discute que condiciones de N representabilidad son necesarias y suficientes para garantizar este mapeo, pero la demostración fue formalizada previamente por Coleman.³³ En esta sección, primero demostraremos que dichas restricciones van a garantizar el mapeo entre una función de onda debidamente antisimétrica y la MDR1 y posteriormente discutiremos la v representabilidad.

Para que un conjunto de $\{\gamma^1\}$ sea variacional al llevar a cabo minimización de la energía, dicho conjunto debe mapear a funciones de onda fermiónicas, por lo tanto, se deben cumplir con condiciones de necesidad y suficiencia. Para matrices de densidad de estado puro γ^1 aún no se conocen⁴⁵ todas las condiciones necesarias y ninguna suficiente, en cambio las restricciones que se aplican a la MDR1 de ensamble Γ^1 se conocen, tanto las necesarias como las suficientes. Por este motivo consideramos que trabajar con Γ^1 resulta más ventajoso.

Las condiciones necesarias asociadas a la MDR1 de ensamble se satisfacen cuando una Γ^1 dada satisface una Γ^p que venga de una Γ^N adecuada.

$$\Gamma^1 \rightarrow \Gamma^p \rightarrow \Gamma^N \quad (3.31)$$

En cambio las condiciones suficientes son aquellas que garantizan la existencia de

3 Teoría del Funcional de Orbitales Naturales.

una Γ^N que se reduzca a Γ^1 , lo cual se puede escribir como el mapeo inverso

$$\Gamma^N \rightarrow \Gamma^1 \quad (3.32)$$

Si se aplican las condiciones (3.31) y (3.32) en una búsqueda variacional, se tiene garantizado que existe una función de onda fermiónica detrás, esto último es válido sí y solamente sí se conoce el funcional exacto de la MDR1.

Sí la energía se minimiza sobre el conjunto de $\{\Gamma^1\}$ que sólo satisface condiciones necesarias, tales conjuntos son mayores que el conjunto N representable, y por lo tanto, se puede obtener una energía menor a la exacta. En cambio si la energía se optimiza sobre los conjuntos que satisfacen las condiciones suficientes, tales conjuntos serán menores que los que corresponden a los conjuntos N representables, y por consiguiente la energía estará por arriba de la energía real.

Primero derivaremos las condiciones necesarias también conocidas como condiciones de Pauli. Consideremos que el ket $|\psi_i\rangle$ es el i -ésimo espín orbital. Si se toma el valor esperado del operador de MDR1 usando $|\psi_i\rangle$, el eigenvalor debe estar entre cero y uno

$$0 \leq \langle \psi_i | \hat{\gamma}^1 | \psi_i \rangle \leq 1 \quad (3.33)$$

en donde γ^1 es la MDR1 de estados puros. De acuerdo a Simons⁴⁶ para cada miembro de un conjunto ortonormal $\{\psi_i\}$, hay un operador de creación y otro de aniquilación. Los correspondientes operadores son denominados operadores de campo y estos dependen de la posición.

$$\begin{aligned} \hat{\psi}^+(x) &= \sum_i \psi_i^*(x) \hat{a}_i^+ \\ \hat{\psi}(x) &= \sum_i \psi_i(x) \hat{a}_i \end{aligned} \quad (3.34)$$

La MDR1 en términos de los operadores (3.34) está dada por

$$\gamma^1(x, x') = \langle \Psi | \hat{\psi}^+(x) \hat{\psi}(x') | \Psi \rangle. \quad (3.35)$$

Sustituyendo la ecuación (3.35) en (3.33) y reagrupando con respecto a x y x' tenemos

$$\langle \psi_i | \hat{\gamma}^1 | \psi_i \rangle = \left\langle \Psi \left| \sum_{jk} \delta_{ij} \delta_{ki} \hat{a}_j^+ \hat{a}_k \right| \Psi \right\rangle = \langle \Psi | \hat{a}_i^+ \hat{a}_i | \Psi \rangle \quad (3.36)$$

Aquí el operador $\hat{a}_i^+ \hat{a}_i$ es idempotente y corresponde al operador de ocupación \hat{n}_i del

3.3 Representabilidad de la Matriz de Densidad de Primer Orden.

i ésimo espín orbital. Debido a que este operador es idempotente podemos escribir,

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_i = (\hat{a}_i^+ \hat{a}_i)^2 \quad (3.37)$$

Si usamos la propiedad de idempotencia (3.37) en (3.36) obtenemos

$$\langle \psi_i | \hat{\gamma}^1 | \psi_i \rangle = \langle \Psi | \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \hat{a}_i^+ \hat{a}_i | \Psi \rangle \quad (3.38)$$

Si llevamos a cabo un producto unitario con una base completa $\{\psi_i\}$ la expresión (3.36) queda inalterada

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \hat{\gamma}^1 | \psi_i \rangle &= \sum_j \langle \Psi | \hat{a}_i^+ \hat{a}_i | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \hat{a}_i^+ \hat{a}_i | \Psi \rangle \\ &= \sum_j |\langle \Psi | \hat{a}_i^+ \hat{a}_i | \psi_j \rangle|^2 \leq 1 \end{aligned} \quad (3.39)$$

Por lo tanto, el valor esperado del operador de la RDM1 siempre va a ser un valor positivo definido no mayor a uno, y siempre estará entre cero y uno:

$$0 \leq n_i \leq 1 \quad (3.40)$$

Para la MDR1 de estados puros estas ocupaciones serán unos o ceros mientras que la MDR1 de ensamble acepta números de ocupación fraccionarios. La expresión (3.40) nos garantiza condiciones N representables necesarias, que para γ^1 es una de muchas condiciones necesarias mientras que para Γ^1 son todas las necesarias.

Para demostrar que las condiciones también son suficientes es necesario comprobar que el conjunto de matrices de densidad de ensamble es un conjunto convexo para posteriormente discutir sobre los puntos extremos del conjunto de MDR1. Esta demostración la seguimos de los artículos de Coleman.⁴⁷

Si formamos una línea en un conjunto de MDR1 de ensamble \mathfrak{P} compuesta por $\Gamma_\kappa^1(x, x')$, $\Gamma_\chi^1(x, x') \in \mathfrak{P}$, y cada punto de la línea cae en el conjunto, entonces el conjunto es convexo. Esto se puede expresar como

$$\theta \Gamma_\kappa^1(x, x') + (1 - \theta) \Gamma_\chi^1(x, x') \in \mathfrak{P}, \quad \forall \quad 0 < \theta < 1 \quad (3.41)$$

3 Teoría del Funcional de Orbitales Naturales.

Para demostrar que el conjunto \mathfrak{P} es convexo, consideremos que un ensamble de MDR1 N representables viene dado por la suma sobre MDRs de estado puro, donde en la expresión anterior (3.41) cada una de las MDR1 $\Gamma_{\kappa}^1(x, x')$, $\Gamma_{\chi}^1(x, x')$, el subíndice corresponde a la base en la que están siendo expandidos los orbitales naturales

$$\Gamma_{\chi}^1(x, x') = \sum_i n_i \varphi_i^{*\chi}(x) \varphi_i^{\chi}(x') \quad (3.42)$$

Por lo tanto, si los pesos del ensamble están normalizados y son positivo definidos deben cumplir con las condiciones necesarias:

$$0 \leq n_i \leq 1 \quad \sum_i n_i = N \quad (3.43)$$

Si formamos un promedio pesado mediante el valor θ obtenemos

$$\Gamma_{\eta}^1(x, x') = \theta \Gamma_{\kappa}^1(x, x') + (1 - \theta) \Gamma_{\chi}^1(x, x') \quad (3.44)$$

tal que $\Gamma_{\kappa}^1(x, x')$, $\Gamma_{\chi}^1(x, x') \in \mathfrak{P}$. Ahora, si expresamos la MDR1 de ensamble en términos de orbitales naturales y números de ocupación obtenemos la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \Gamma_{\eta}^1(x, x') &= \theta \sum_i n_i^{\kappa} \varphi_i^{*\kappa}(x) \varphi_i^{\kappa}(x') + (1 - \theta) \sum_i n_i^{\chi} \varphi_i^{*\chi}(x) \varphi_i^{\chi}(x') \\ &= \sum_i (\theta n_i^{\kappa} \varphi_i^{*\kappa}(x) \varphi_i^{\kappa}(x') + (1 - \theta) n_i^{\chi} \varphi_i^{*\chi}(x) \varphi_i^{\chi}(x')). \end{aligned} \quad (3.45)$$

Si en la ecuación (3.45) expandemos los orbitales naturales $\{\varphi_j^{*\kappa}(x)\}$ y $\{\varphi_j^{*\chi}(x)\}$ en la base $\{\varphi_j^{*\eta}(x)\}$ y se hace un poco de álgebra, obtenemos

$$\Gamma_{\eta}^1(x, x') = \sum_i \sum_{jl} (\theta c_{ji}^{*\kappa} c_{li}^{\kappa} n_i^{\kappa} + (1 - \theta) c_{ji}^{*\chi} c_{li}^{\chi} n_i^{\chi}) \varphi_j^{*\eta}(x) \varphi_l^{\eta}(x') \quad (3.46)$$

que se puede simplificar y escribir como

$$\Gamma_{\eta}^1(x, x') = \sum_{jl} n_{jl} \varphi_j^{*\eta}(x) \varphi_l^{\eta}(x') \quad (3.47)$$

A través de una transformación unitaria, $\Gamma_{\eta}^1(x, x')$ puede expresarse en sus elementos

3.3 Representabilidad de la Matriz de Densidad de Primer Orden.

diagonales usando como base otro conjunto de orbitales naturales $\sum \varphi_j^{*\mu}(x) \varphi_l^\mu(x')$

$$\Gamma_\mu^1(x, x') = \sum_l n_l \varphi_l^{*\mu}(x) \varphi_l^\mu(x') \quad (3.48)$$

donde los números de ocupación n_l pueden escribirse como:

$$n_l = \sum_i (\theta c_{il}^{*\kappa} c_{il}^\kappa n_i^\kappa + (1 - \theta) c_{il}^{*\chi} c_{il}^\chi n_i^\chi) \quad (3.49)$$

Se puede demostrar que los números de ocupación n_l cumplen con $0 < n_l < 1$ debido a que el conjunto de los coeficientes c_{il}^κ y c_{il}^χ también está entre cero y uno, y el parámetro de peso θ , por definición, también se encuentra en este intervalo. Por lo tanto, al ser positivos todos los números de ocupación, se demuestra que el conjunto \mathfrak{P} es convexo, por consiguiente, la función $\Gamma_\mu^1(x, x')$ cae dentro del conjunto de las MDR_N Representables.

Por el teorema de Krein-Millman⁴⁸ podemos caracterizar el conjunto \mathfrak{P} a través de sus puntos extremos. En la ecuación (3.44) si $\Gamma_\mu^1(x, x')$ es un punto extremo debe tener N eigenvalores n_l iguales a uno y los restantes iguales a cero. Para demostrar que en efecto $\Gamma_\mu^1(x, x')$ es un punto extremo partiremos del mismo argumento que en la sección anterior donde $\Gamma_\kappa^1(x, x')$ y $\Gamma_\chi^1(x, x')$ pueden diagonalizarse simultáneamente y tener N números de ocupación iguales a uno

$$\Gamma_\mu^1(x, x') = \Gamma_\kappa^1(x, x') = \Gamma_\chi^1(x, x') \quad (3.50)$$

de modo que $\Gamma_\mu^1(x, x')$ es un punto extremo que corresponde a un eigenfunción del operador de Fock; por tanto, podemos escribir para cada punto extremo en el conjunto convexo de MDR₁:

$$\Gamma_\mu^1 = \gamma_\mu^N \quad (3.51)$$

en donde γ_μ^N , viene de una función de onda de HF y alguna combinación de $\gamma_\mu^N(x, x')$ corresponde a una MDR de ensamble $\Gamma_\mu^N(x, x')$. De esta forma la minimización de la energía cumple con el principio variacional

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} \Gamma^N | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi_0 | \hat{H} \Gamma^1 | \Psi_0 \rangle \quad (3.52)$$

3.3.2. v Representabilidad

Adicional al problema de la N representabilidad surge el problema de la v representabilidad el cual plantea que una MDR1 que proviene de una función de onda antisimétrica a su vez se obtiene de resolver la ecuación de Schrödinger utilizando un Hamiltoniano construido por un determinado potencial externo no local $v'(x, x')$. Consideremos dos potenciales externos no locales tales que

$$v'(x, x') \neq v(x, x') \quad (3.53)$$

Para resolver este problema, Mel Levy⁴⁹ consideró la definición del Funcional $F'[\gamma_0^1, V_{ee}]$ dado por el teorema de Gilbert y observó que podemos extraer del funcional desconocido a la energía cinética

$$E[\Gamma_o^N, \hat{v}] = \int \int \delta(x - x') \left[\hat{v}(x, x') - \frac{1}{2} \nabla^2 \right] \gamma_0^1(x, x') dx dx' + F'[\gamma_0^1, V_{ee}] \quad (3.54)$$

De esta manera, el funcional universal únicamente depende del potencial de interacción entre los electrones V_{ee} , lo cual es una ventaja en comparación con los funcionales de la densidad ya que en estos debe aproximarse tanto la energía cinética como V_{ee} . Por lo anterior, F' es un funcional universal para una γ_0^1 v representable sin importar cual sea el potencial externo.

Levy plantea una búsqueda restringida del funcional universal $F'[\Gamma_0, V_{ee}]$ sobre todas las MDR1 N representables, es decir, que mapean a funciones de onda debidamente antisimétricas.

Considerando lo anterior, la búsqueda restringida de Levy dentro de la teoría de funcionales de MDR1 tiene la forma

$$F'[\Gamma, V_{ee}] = \min_{\Psi \rightarrow \gamma^1} \langle \Psi_{\gamma^1} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{\gamma^1} \rangle = \langle \Psi_{min}^{\gamma_0^1} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{min}^{\gamma_0^1} \rangle \quad (3.55)$$

$F'[\Gamma, V_{ee}]$ es un funcional universal válido para todas las MDR1 v representables si se satisfacen las siguientes condiciones:

- Teorema 1:

El primer teorema establece

3.3 Representabilidad de la Matriz de Densidad de Primer Orden.

$$E_0 \leq \int \int \delta(x - x') \left[\hat{v}(x, x') - \frac{1}{2} \nabla^2 \right] \gamma^1(x, x') dx dx' + \left\langle \Psi_{min}^{\gamma^1} \left| \hat{V}_{ee} \right| \Psi_{min}^{\gamma^1} \right\rangle. \quad (3.56)$$

El teorema 3.56 establece principio variacional de las MDR1 v representables.

Para demostrar este teorema comenzamos sustituyendo la definición (3.55) en la ecuación (3.54) para obtener

$$E[\Gamma_o, \hat{v}] = \int \int \delta(x - x') \left[\hat{v}(x, x') - \frac{1}{2} \nabla^2 \right] \gamma^1(x, x') dx dx' + \left\langle \Psi_{min}^{\gamma^1} \left| \hat{V}_{ee} \right| \Psi_{min}^{\gamma^1} \right\rangle \quad (3.57)$$

Dado que los operadores que componen al Hamiltoniano son lineales podemos escribir

$$E[\Gamma_o, \hat{v}] = \left\langle \Psi_{min}^{\gamma^1} \left| \hat{v}(x, x') - \frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{ee} \right| \Psi_{min}^{\gamma^1} \right\rangle \quad (3.58)$$

Recurriendo al principio variacional podemos escribir

$$E_0 \leq \left\langle \Psi_{min}^{\gamma^1} \left| \hat{v}(x, x') - \frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{ee} \right| \Psi_{min}^{\gamma^1} \right\rangle \quad (3.59)$$

esto debido a que γ^1 no corresponde a la función de onda del estado basal. Así, se comprueba que la búsqueda sobre las MDR1 es variacional:

$$E_0 \leq \int \int \delta(x - x') \left[\hat{v}(x, x') - \frac{1}{2} \nabla^2 \right] \gamma^1(x, x') dx dx' + \left\langle \Psi_{min}^{\gamma^1} \left| \hat{V}_{ee} \right| \Psi_{min}^{\gamma^1} \right\rangle. \quad (3.60)$$

■ Teorema 2

Partiendo del teorema anterior, pero ahora considerando que γ_0^1 se construye con una función de onda del estado basal, que a su vez minimiza la energía, podemos establecer siguiente la desigualdad

$$E_0 \leq \left\langle \Psi_{min}^{\gamma_0^1} \left| \hat{v}(x, x') - \frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{ee} \right| \Psi_{min}^{\gamma_0^1} \right\rangle \quad (3.61)$$

Usando la definición de E_0 podemos reescribir la expresión (3.61) en donde las contribuciones de $\hat{v}(x, x')$ y la energía cinética pueden escribirse en términos de la MDR1

del estado basal:

$$\int \int \delta(x - x') \left[\hat{v}(x, x') - \frac{1}{2} \nabla^2 \right] \gamma_0^1(x, x') dx dx' + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \leq$$

$$\int \int \delta(x - x') \left[\hat{v}(x, x') - \frac{1}{2} \nabla^2 \right] \gamma_0^1(x, x') dx dx' + \langle \Psi_{min}^{\gamma_0^1} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{min}^{\gamma_0^1} \rangle; \quad (3.62)$$

donde se cancela el término $\int \int \delta(x - x') [\hat{v}(x, x') - \frac{1}{2} \nabla^2] \gamma_0^1(x, x') dx dx'$ de la ecuación (3.62). Para así obtener la siguiente expresión

$$\langle \Psi_0 | \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi_{min}^{\gamma_0^1} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{min}^{\gamma_0^1} \rangle \quad (3.63)$$

Pero por hipótesis, $\Psi_{min}^{\gamma_0^1}$ corresponde al mínimo global, entonces se debe cumplir que

$$\langle \Psi_0 | \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \geq \langle \Psi_{min}^{\gamma_0^1} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{min}^{\gamma_0^1} \rangle \quad (3.64)$$

Las ecuaciones (3.63) y (3.64) se cumplen solamente para el caso de la igualdad, esto es,

$$\langle \Psi_0 | \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_{min}^{\gamma_0^1} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{min}^{\gamma_0^1} \rangle$$

que a su vez implica que

$$F'[\gamma^1, V_{ee}] = \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.65)$$

Claramente el funcional (3.65) no requiere que la función de prueba γ^1 esté asociada a un potencial externo proveniente de un estado basal. Por otro lado, esta búsqueda elimina la limitación asociada con que la MDR1 no provenga de una función de onda degenerada. En la ecuación (3.65) la γ^1 v representable viene de una función de onda antisimétrica. Esto permite extender el dominio para el funcional $F'[\gamma^1, V_{ee}]$ de MDR1 v representables a N representables. Con esto, el espacio de búsqueda variacional se amplía si se cumplen las condiciones de N representabilidad de la MDR1 y, por tanto, se puede prescindir de la v representabilidad.

Hasta ahora, la búsqueda restringida de Levy únicamente admite funciones de onda antisimétricas que mapean con MDR1s de un estado puro. Para poder aplicar las con-

diciones necesarias y suficientes que Coleman plantea, Valone⁵⁰ extendió la búsqueda de Levy a MDR1 de ensamble que sean N representables,

$$F' [\Gamma^1, V_{ee}] = \min_{\Psi \rightarrow \Gamma^1} \langle \Psi_{\Gamma^1} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{\Gamma^1} \rangle = \langle \Psi_{min}^{\Gamma_0^1} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{min}^{\Gamma_0^1} \rangle.$$

En este caso, la búsqueda se lleva a cabo sobre todas las MDR1 de ensamble N representables. Esta búsqueda es mucho más general que la de Levy ya que admite tanto estados puros como de ensamble.

La ventaja de extender la búsqueda restringida de Levy a estados de ensamble es que se conocen las condiciones necesarias y suficientes que garantizan la N representabilidad de la MDR1.

3.4. Ecuaciones de Euler.

En la sección anterior demostramos que las condiciones $0 \leq n_i \leq 1$ y $\sum_i n_i = N$ son necesarias y suficientes, y por lo tanto garantizan la N representabilidad de la MDR1. En consecuencia, usando estas restricciones podemos variar la MDR1 en un dominio N representable. Estas dos restricciones pueden simplificarse a través del siguiente cambio de variable

$$n_i = \cos^2(\nu_i). \quad (3.66)$$

Con este cambio, podemos variar libremente el conjunto $\{\nu_i\}$ y los números de ocupación correspondientes siempre estarán dentro del intervalo $[0, 1]$. La transformación nos ahorra la implementación computacional de un multiplicador de Lagrange de desigualdad. Usando (3.66) en la condición de normalización de los números de ocupación tenemos que

$$\sum_i \cos^2(\nu_i) = N. \quad (3.67)$$

Por otro lado, debemos considerar que los espín orbitales naturales forman un conjunto completo sujeto a la condición de ortonormalidad

$$\int \varphi_i(r) \varphi_j(r) dr = \delta_{ij}. \quad (3.68)$$

Para encontrar el mínimo de la energía como funcional de la MDR1 de manera prác-

tica recurrimos al método de multiplicadores indeterminados de Lagrange. Si asociamos la restricción (3.67) al multiplicador de Lagrange μ y (3.68) al conjunto de multiplicadores $\{\lambda_{ij}\}$, y los usamos como restricciones para la expresión de la energía como un funcional de la MDR1, obtenemos la función auxiliar $\mathcal{L}[\Gamma^1]$ ^{27,43}

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[\Gamma^1] = & E[\Gamma^1] - \mu \left(\sum_i \cos^2(\nu_i) - N \right) \\ & - \sum_{ik} \lambda_{ij} \left(\int \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx - \delta_{ij} \right) \end{aligned} \quad (3.69)$$

que debe ser estacionaria con respecto a las variaciones arbitrarias e independientes de φ_i^* , φ_i y ν_i , lo anterior implica que al llevar a cabo variaciones de φ_i las ocupaciones ν_i permanecen fijas y mientras que al variar las ocupaciones ν_i los orbitales permanecen inalterados⁴³. Considerando lo anterior obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones variacionales

$$\frac{\delta \mathcal{L}[\Gamma^1]}{\delta \varphi_i^*(x)} = \frac{\delta E[\Gamma^1]}{\delta \varphi_i^*(x)} - \sum_j \lambda_{ij} \varphi_j(x) = 0 \quad (3.70)$$

$$\frac{\delta \mathcal{L}[\Gamma^1]}{\delta \varphi_i(x)} = \frac{\delta E[\Gamma^1]}{\delta \varphi_i(x)} - \sum_j \varphi_j^*(x) \lambda_{ji} = 0 \quad (3.71)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}[\Gamma^1]}{\partial \nu_i} = \sin(2\nu_i) \left[\mu - \frac{\partial E[\Gamma^1]}{\partial n_i} \right] = 0 \quad (3.72)$$

en donde, por el teorema de Janak⁵¹ los eigenvalores orbitales cumplen con $\epsilon_i = \partial E[\Gamma^1] / \partial n_i$. Podemos escribir las ecuaciones variacionales en una forma más conveniente, usando la regla de la cadena en el segundo término de la expresión (3.70)

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[\Gamma^1]}{\delta \varphi_i^*(x)} &= \int \frac{\delta E[\Gamma^1]}{\delta \Gamma^1(x', x'')} \frac{\delta \Gamma^1(x', x'')}{\delta \varphi_i(x)} dx' dx'' \\ &= n_i \int \frac{\delta E[\Gamma^1]}{\delta \Gamma^1(x', x'')} \varphi_i(x') dx'' \end{aligned}$$

Usando la restricción de ortonormalidad y multiplicando por $\varphi_i^*(r)$ la ecuación (3.70), por $\varphi_i(r)$ la ecuación (3.71), integrando y restando ambas ecuaciones obtenemos la

siguiente identidad

$$(n_j - n_i) \langle \varphi_j | \frac{\delta E [\Gamma^1]}{\delta \Gamma^1(x', x'')} | \varphi_i \rangle = 0 \quad (3.73)$$

Con esta manipulación algebraica nos deshacemos de la matriz λ_{ji} en el sistema de ecuaciones (3.70) y (3.71).

Si analizamos las ecuaciones (3.72) y (3.73), podemos inferir que para cada estado tenemos tres posibilidades: 1) $n_i = 1$; 2) $\mu - \partial E [\Gamma^1] / \partial n_i = 0$ ó 3) $n_i = 0$. Si la primera condición es verdadera, todos los estados diferentes a n_i son iguales a cero y por ende podemos establecer

$$\langle \varphi_i | \frac{\delta E [\Gamma^1]}{\delta \Gamma^1(x', x'')} | \varphi_i \rangle = \epsilon_i \quad (3.74)$$

La condición 2) se satisface cuando todos los estados para los cuales $n_i \neq 0$ pertenece al mismo nivel degenerado ϵ_i . Estas condiciones tienen como consecuencia que los números de ocupación que están dentro $0 \leq n_i \leq 1$ pertenezcan al mismo eigenvalor ϵ_i .

Sí suponemos que $\delta E [\Gamma^1] / \delta \Gamma^1(x', x'')$ existe para una MDR1 también podemos suponer una ecuación de eigenvalores y mediante está obtener la energía de los espín orbitales naturales.

3.5. Dilema del Potencial Efectivo.

Los métodos más populares para llevar a cabo la optimización orbital mediante un esquema computacional son los de campo autoconsistente. Estos nos ayudan a resolver las ecuaciones de Hartree Fock o DFT en el esquema de Kohn y Sham.⁵² El modelo de campo autoconsistente considera el movimiento de cada electrón dentro del potencial efectivo de $N - 1$ electrones restantes. La solución parcial que se obtiene para N electrones debe ser iterativa. Esta metodología reemplaza un problema de N cuerpos por N problemas de un cuerpo que se mueve en un potencial efectivo.

Suponiendo que en la teoría de MDR1 queremos un sistema de ecuaciones tipo HF, es decir queremos resolverlas mediante un potencial efectivo, debemos utilizar la ecuación (3.74) y suponer que este potencial existe, para así poder generar la siguiente ecuación de eigenvalores:

$$\hat{\mathcal{W}}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (3.75)$$

donde $\hat{\mathcal{W}}$ es el potencial efectivo $\delta E [\Gamma^1] / \delta \Gamma^1(x', x'')$. Suponiendo que este potencial

3 Teoría del Funcional de Orbitales Naturales.

existe y puede ser explícitamente evaluado para términos que dependen de un electrón como la energía cinética y el potencial núcleo electrón; las contribuciones que no son simples de determinar son la coulóbica, el intercambio y la correlación, ya que estas son funcionales exactos de la MDR2. Por lo tanto, es complicado establecer que la derivada funcional de los componentes que dependen de la MDR2 existen

$$\hat{v}_{ee} = \frac{\delta V_{ee} [\Gamma^2]}{\delta \Gamma^1(x, x')} \quad (3.76)$$

Hasta que no se demuestre la existencia del potencial (3.76) no se puede garantizar la existencia del funcional universal que es explícitamente un funcional de la MDR1. Sin embargo, para fines prácticos, este funcional se define en términos de los orbitales naturales y números de ocupación y en consecuencia es más conveniente denominar a esta teoría como **teoría de funcionales de orbitales naturales** en lugar de teoría de funcionales de la matriz de densidad reducida de primer orden.

Pernal⁵³ planteó una propuesta para el potencial efectivo que se basa en encontrar un potencial para la interacción entre electrones \hat{v}_{ee} tal que las eigenfunciones que resuelvan la ecuación de eigenvalores

$$\left(\hat{h} + \hat{v}_{ee} \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad (3.77)$$

donde $\hat{W} = \hat{h} + \hat{v}_{ee}$, también deben satisfacer (3.74). Se espera que el operador \hat{v}_{ee} sea hermiteano y no local. Para encontrar el kernel óptimo se demanda que el funcional de la energía sea estacionaria con respecto a variaciones del kernel, es decir

$$\frac{\delta E [\Gamma^1]}{\delta \hat{v}_{ee}(x, x')} = 0 \quad (3.78)$$

Utilizando regla de la cadena con respecto a los orbitales naturales y números de ocupación y explotando el que las derivadas con respecto al kernel se puedan llevar a cabo mediante perturbaciones de primer orden obtenemos la siguiente expresión para el kernel

$$\langle \varphi_i | \hat{v}_{ee} | \varphi_j \rangle = \frac{1}{n_i - n_j} \int \left(\frac{\delta V_{ee} [\Gamma^1]}{\delta \varphi_i(x)} \varphi_j(x) - \frac{\delta V_{ee} [\Gamma^1]}{\delta \varphi_j^*(x)} \varphi_i^*(x) \right) dx \quad (3.79)$$

Nótese que el requerimiento que implica que el funcional de la energía sea estacionario

con respecto al kernel $\hat{v}_{ee}(x, x')$ no determina a los elementos diagonales del kernel y tampoco a los orbitales con las mismas ocupaciones. Esto tiene como consecuencia que el esquema de diagonalización de la matriz $\langle \varphi_i | \hat{v}_{ee} | \varphi_j \rangle$ sea divergente. Debido a que formalmente (3.76) sigue dependiendo de la MDR2 y no es invariante con respecto a una transformación unitaria de los orbitales, esto implica que los orbitales no se pueden obtener mediante la ecuación de eigenvalores (3.75) asociada a los elementos diagonales de (3.73).

4 Funcionales de Orbitales Naturales de Piris (PNOF's).

4.1. Reconstrucción de la MDR2 a partir de la MDR1.

Los PNOFs son aproximaciones al funcional universal $F'[\Gamma^1, V_{ee}]$ de los elementos diagonales de la MDR1 propuestas por Mario Piris y tienen como filosofía cumplir tanto con restricciones de N representabilidad de la MDR1 de ensamble, como con algunas condiciones necesarias de N representabilidad de la MDR2. Vale la pena volver a mencionar que las condiciones de N representabilidad de ensamble se conocen,⁴⁷ sin embargo, las condiciones de N representabilidad de MDR1 de estado puro no se conocen en su totalidad. Estas últimas se denominan condiciones de Pauli generalizadas (CPGs).^{45,54} Al aplicar las CPGs a sistemas de cuatro electrones con funciones de base pequeñas,⁵⁵ se obtienen 125 restricciones, lo cual requiere un costo computacional muy alto. En esta dirección, recientemente Gritsenko y Pernal⁵⁶ demostraron que para un potencial externo molecular o periódico, los funcionales de estado puro y los de ensamble coinciden para todas las MDR1 v representable. Por lo tanto, en la práctica podemos prescindir de las CGPs para trabajar con MDR1 de ensamble con las condiciones (3.43); en cambio, en los modelos propuestos por Piris se buscan restricciones adicionales a la MDR1 que estén asociadas a algunas condiciones necesarias de la MDR2.⁵⁷ Este último punto es el que diferencia a los PNOFs del resto de los funcionales de matriz de densidad, ya que entre más condiciones de la MDR2 cumpla el PNOF mejor será su desempeño. De esta manera, se tiene una forma sistemática de mejorar los PNOFs.

Para comenzar con la discusión de la reconstrucción $\Gamma^2[\Gamma^1]$, debemos discutir la

representación del operador en una base. En el primer capítulo, expresamos los componentes del Hamiltoniano electrónico en una representación de coordenadas, pero también se pueden expresar en segunda cuantización ó matricialmente. En este trabajo utilizaremos estas dos últimas representaciones para simplificar la notación y el álgebra al evaluar los elementos de matriz. Para llevar a cabo este propósito es necesario expresar los operadores que componen la ecuación (1.10) en sus funciones de base, para así poder simplificar la representación del Hamiltoniano electrónico y escribirlo en términos de la MDR1 y la MDR2. En el primer capítulo se demostró como expresar los operadores en términos de la MDR1 usando una representación de coordenadas; ahora se mostrará mediante el operador más simple, a saber \hat{V}_{en} , cómo se expresan en una representación de base de espín orbitales.⁹ Para esto, hay que multiplicar por el lado derecho e izquierdo del operador por matrices unitarias completas y hacer un poco de álgebra para llegar a la siguiente expresión

$$\hat{V}_{en} = \left(\sum_p |\psi_p\rangle \langle \psi_p| \right) \hat{V}_{en} \left(\sum_q |\psi_q\rangle \langle \psi_q| \right) \quad (4.1)$$

$$= \sum_{pq} \langle \psi_p | \hat{V}_{en} | \psi_q \rangle |\psi_p\rangle \langle \psi_q| = \sum_{pq} v_{pq} \hat{\gamma}_{pq}.$$

Esta operación también puede utilizarse para una MDR1e. Llevando a cabo el mismo procedimiento para los operadores restantes del \hat{H}_{el} obtenemos

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{\gamma}_{pq}^1 + \sum_{pqrs} \langle pq | rs \rangle \hat{\gamma}_{pq,rs}^2 \quad (4.2)$$

donde el término h_{pq} corresponde a los operadores de un cuerpo, mientras que $\langle pq | rs \rangle$ corresponde a una integral de cuatro centros. Vale la pena resaltar que los elementos de matriz de la ecuación (4.2) se evalúan a través de los operadores de la MDR1 y MDR2. Mediante la reducción de orden podemos obtener la MDR1 a partir de la MDR2 y consecuentemente representar la CSE (1.55) en una base de espín orbitales:

$$\hat{H} = \sum_{pqr} \left[\left(\frac{2}{N-1} \right) h_{pq} + \sum_s \langle pq | rs \rangle \right] \hat{\gamma}_{pq,rs}^2. \quad (4.3)$$

Esta ecuación tiene los inconvenientes que ya discutimos en la última sección del primer

capítulo. Una forma de superar los impedimentos de tener a la energía como funcional de la MDR2 es llevar a cabo el mapeo inverso, es decir, escribir la MDR2 en términos de la MDR1 lo cual puede expresarse como:

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} \gamma_{pq}^1 + \sum_{pq} \langle pq | rs \rangle \gamma_{pq,rs}^2 [\gamma^1]. \quad (4.4)$$

Ludeña y colaboradores⁵⁸ formalizaron la ecuación (4.4) a través de una nueva búsqueda restringida pero ahora a un mapeo $\Gamma^2 \rightarrow \Gamma^1$, esto es,

$$F' [\gamma^1, V_{ee}] = \min_{\gamma^2 \rightarrow \gamma^1} \langle \Psi_{\gamma^1} | \hat{V}_{ee} \gamma^2 | \Psi_{\gamma^1} \rangle$$

lo cual se justifica debido a que el operador \hat{V}_{ee} es un funcional de la MDR2. De esta forma, todo queda en términos de la MDR1 y garantiza que se está aproximando la MDR2.

Para llevar a cabo una reconstrucción exitosa de la MDR2, antes de imponer las muy mencionadas condiciones necesarias de la MDR2, es necesario aplicar algunas propiedades muy generales que debe cumplir la matriz de orden dos, las cuales nos garantizan que estamos usando la mecánica cuántica de la MDR2 de forma correcta. Estas propiedades son las siguientes:

1. Reglas de suma parcial ó reducción de orden

$$\sum_s \gamma_{ps,qs}^2 = \frac{N-1}{2} \gamma_{pq}^1 \quad (4.5)$$

2. Reglas de suma

$$\sum_{pq,rs} \gamma_{pq,rs}^2 = \binom{N}{2} \quad (4.6)$$

3. Hermiticidad

$$\gamma_{pq,rs}^2 = \gamma_{rs,pq}^{2\dagger} \quad (4.7)$$

4. Antisimetría

$$\gamma_{pq,rs}^2 = -\gamma_{qp,rs}^2 = -\gamma_{pq,sr}^2 = \gamma_{qp,sr}^2 \quad (4.8)$$

La reducción de orden es una condición que implica el mapeo de la MDR2 a la

MDR1; la regla de suma se relaciona con el conteo del número de electrones y la normalización; la hermiticidad nos garantiza que los eigenvalores $\{g_i\}$ de la MDR2 son positivo definidos y, por último, la antisimetría asegura que se está cumpliendo el principio de exclusión de Pauli. Así, la aproximación a la MDR2 siempre debe tomar en cuenta cada una de estas condiciones. Esto puede lograrse mediante la expansión cumulante, en donde dichas restricciones son heredadas por el cumulante, para posteriormente incorporar las condiciones necesarias que garantizan la N representabilidad de la MDR2.

4.2. Expansión Cumulante.

La expansión cumulante es un procedimiento bien conocido para estudiar teoría de muchos cuerpos a través de la matriz de densidad. Evidentemente estamos interesados en el caso específico de hacer la expansión cumulante de la MDR2. Esta expansión consiste en expresar la MDR2 en términos de la MDR1 y un cumulante Λ . Esto quiere decir que Λ describe la parte de Γ^2 que no se puede expresar a través de Γ^1 , por consiguiente, Λ corresponde a la correlación entre pares de la MDR2.

Los cumulantes fueron introducidos por N. Thiele⁵⁹ quien los llamó semi invariantes; en ese momento se utilizaban únicamente para métodos matemáticos como una alternativa a los momentos de distribución en el área de probabilidad y estadística. Posteriormente, los cumulantes se aplicaron a métodos de física estadística por Ursell⁶⁰ y Kubo⁶¹. Recientemente K. Fudle⁶² los usó en física de materia condensada y paralelamente, W. Kutzelnigg⁶³ en estructura electrónica, enfocándolos en la expansión de matrices de densidad reducidas.

Las matemáticas formales utilizadas en la expansión cumulante se encuentran en el Apéndice (10.2). Para propósitos del texto nos basta con entender que el cumulante es una función de correlación de pares. De acuerdo con la sección anterior, la reconstrucción de la MDR2 se llevará a cabo a través de la expansión cumulante haciendo la segunda derivada del logaritmo neperiano de un par de funciones exponenciales $e^{k_1 \hat{\Gamma}_{pq}^1}$ en donde el argumento de la exponencial es la MDR1:

$$\langle \gamma_{pq,rs}^2 \rangle = \left. \frac{\partial^2 \ln \langle e^{k_1 \hat{\Gamma}_{pq}^1} e^{k_2 \hat{\Gamma}_{rs}^1} \rangle}{\partial k_1 \partial k_2} \right|_{k_1=k_2=0}. \quad (4.9)$$

Si desarrollamos la expresión anterior podemos escribir

$$\langle \hat{\gamma}_{pq,rs}^2 \rangle = -\langle \hat{\gamma}_{pq}^1 \rangle \langle \hat{\gamma}_{rs}^1 \rangle + \langle \Lambda_{pq,rs}^2 \rangle. \quad (4.10)$$

La MDR2 queda en términos de la MDR1 y de un cumulante Λ . Si desarrollamos el segundo término de (4.10) como un producto antisimetrizado de la MDR1 podemos reescribir la expresión anterior

$$\langle \hat{\gamma}_{pq,rs}^2 \rangle = \langle \hat{\gamma}_{pq}^1 \hat{\gamma}_{rs}^1 \rangle = \frac{1}{2} (\langle \hat{\gamma}_{pq}^1 \rangle \langle \hat{\gamma}_{rs}^1 \rangle - \langle \hat{\gamma}_{ps}^1 \rangle \langle \hat{\gamma}_{rq}^1 \rangle) + \langle \Lambda_{pq,rs}^2 \rangle.$$

Utilizando la representación en una base de espín orbitales podemos escribir la expansión cumulante de la siguiente forma

$$\hat{\gamma}_{pq,rs}^2 = \frac{1}{2} (\hat{\gamma}_{pq}^1 \hat{\gamma}_{rs}^1 - \hat{\gamma}_{ps}^1 \hat{\gamma}_{rq}^1) + \Lambda_{pq,rs}^2. \quad (4.11)$$

Por la simetría que presenta el producto $\hat{\gamma}_{pq}^1 \hat{\gamma}_{rs}^1$, corresponde a la interacción Coulómbica, el segundo término $\hat{\gamma}_{ps}^1 \hat{\gamma}_{rq}^1$ corresponde al intercambio, y por último el cumulante de dos partículas $\Lambda_{pq,rs}^2$ es la correlación de pares. Note que el cumulante tiene cuatro índices. A diferencia de las MDRp, el cumulante es extensivo, dicho de otro modo, es consistente con el tamaño a diferencia de las matrices de densidad reducidas. Esta propiedad lo hace un mejor partido que las matrices de densidad para describir la correlación de muchos cuerpos.

Si desarrollamos la MDR2 en sus cuatro componentes independientes de espín,

$$\hat{\gamma}_{pq,rs}^2 = \hat{\gamma}_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} + \hat{\gamma}_{pq,rs}^{2\beta\beta,\beta\beta} + \hat{\gamma}_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} + \hat{\gamma}_{pq,rs}^{2\beta\alpha,\beta\alpha} \quad (4.12)$$

Al llevar a cabo la expansión cumulante (4.11) de cada bloque de espín (4.12), es imperativo considerar la ortonormalidad del espín, por lo que no puede haber MDR1 con términos cruzados de espín ya que estos son iguales a cero. De esta manera, tenemos que,

$$\hat{\gamma}_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \frac{1}{2} (\hat{\gamma}_{pr}^{1\alpha\alpha} \hat{\gamma}_{qs}^{1\alpha\alpha} - \hat{\gamma}_{ps}^{1\alpha\alpha} \hat{\gamma}_{rq}^{1\alpha\alpha}) + \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} \quad (4.13)$$

y

$$\hat{\gamma}_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} = \frac{1}{2} \hat{\gamma}_{pr}^{1\alpha\alpha} \hat{\gamma}_{qs}^{1\beta\beta} + \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta}. \quad (4.14)$$

4 Funcionales de Orbitales Naturales de Piris (PNOF's).

Los bloques del cumulante de espines paralelos no siguen alguna simetría, en cambio los bloques de espín antiparalelo deben ser antisimétricos con respecto a la permutación de índices; en ambos casos, los dos primeros términos de (4.13) y (4.14) cumplen con las condiciones de antisimetría y hermiticidad, de modo que el cumulante debe cumplir con las propiedades de la MDR2 lo cual se discute en la siguiente sección. Si utilizamos la forma diagonal (1.39) de las MDR1 y consideramos que describiremos únicamente sistemas con espín compensado en una formulación restringida, obtenemos la siguiente forma para los bloques de espín:

$$\hat{\gamma}_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \frac{n_p n_q}{2} (\delta_{pr} \delta_{qs} - \delta_{ps} \delta_{rq}) + \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} \quad (4.15)$$

$$\hat{\gamma}_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} = \frac{n_p n_q}{2} \delta_{pr} \delta_{qs} + \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta}. \quad (4.16)$$

Si usamos (4.15) y (4.16) para reconstruir la MDR2 y a su vez la sustituimos en (4.4), la energía nos queda en término de los números de ocupación y los orbitales naturales⁴⁰

$$E[\{n_p\}, \{\varphi_p(x')\}] = \sum_p n_p (2h_{pp} + \langle pp | pp \rangle) + \sum_{pq} n_p n_q (2 \langle pq | pq \rangle - \langle pq | qp \rangle) - \sum_{pqrs} \Lambda_{pq,rs} \langle pq | rs \rangle \quad (4.17)$$

donde los dos primeros términos corresponden a HF de espín compensado con ocupaciones fraccionarias, mientras que el tercero es el cumulante sin espín

$$\Lambda_{pq,rs} = \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} + \Lambda_{pq,rs}^{2\beta\beta,\beta\beta} + \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} + \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta}. \quad (4.18)$$

Este contiene gran parte de la correlación, tanto dinámica como estática, por lo cual, es evidente que el cumulante es igual a cero cuando se trabaja con un único determinante, pero será diferente de cero si los espín orbitales naturales están parcialmente ocupados.

Hasta ahora el problema que planteamos sobre la reconstrucción de la MDR2 en términos de la MDR1 está parcialmente desarrollado; aún falta determinar la estructura del cumulante.

4.3. Reconstrucción de Piris del Cumulante.

La reconstrucción que propone Piris para el cumulante se basa, por un lado, en cumplir las reglas que implican la descomposición de la MDR2 en términos de la MDR1, y por otro lado, en algunas condiciones necesarias de la N representabilidad de la MDR2. Esta propuesta es para espín compensado, dicho de otra forma, funciona únicamente cuando se tiene un número par de electrones apareados, y por lo tanto, $\varphi^\alpha = \varphi^\beta = \varphi$ para los orbitales naturales y $n^\alpha = n^\beta = n$ para los números de ocupación, y debe conservarse el número de electrones:^{40,41}

$$N^\alpha + N^\beta = N. \quad (4.19)$$

De esta manera, el valor esperado de \hat{S}_z para espín compensado es:

$$\langle \hat{S}_z \rangle = 0. \quad (4.20)$$

Como vimos en la sección anterior, la MDR2 se descompone en bloques paralelos (4.13) y antiparalelos (4.14). Si consideramos que las MDR2 paralelas son equivalentes y que los antiparalelos también lo son, para las demostraciones consideraremos únicamente dos bloques ($\gamma_{pq,pq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha}$ y $\gamma_{pq,pq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta}$). Por otro lado, debido a que las demostraciones de reglas de suma parcial y reglas de suma implican bastante álgebra de segunda cuantización, el lector puede verificarlas en el apéndice (10.3). Ahora discutiremos las reglas asociadas a la MDR2 y las consecuencias que estas implican.

La primera regla que vamos a describir es la reducción de orden (4.5)⁴⁰:

$$\sum_p \gamma_{pq,pq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \frac{(N-2)}{4} \gamma_{qq}^{1\alpha\alpha}, \quad \sum_p \gamma_{pq,pq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} = \frac{N}{4} \gamma_{qq}^{1\beta\beta} \quad (4.21)$$

En el caso de la MDR2 de espines paralelos, sin importar cual sea el índice sobre el que se esté sumando, siempre vamos a obtener una MDR1 con el mismo espín que la MDR2, mientras que para la MDR2 de índices antiparalelos, dependiendo sobre que índice se sume se puede obtener $\gamma_{qq}^{1\beta\beta}$ ó $\gamma_{qq}^{1\alpha\alpha}$. Es importante que la adición de la suma

4 Funcionales de Orbitales Naturales de Piris (PNOF's).

parcial de cada uno de los bloques de la MDR2 nos genere la MDR1 sin espín,

$$\sum_{pq} \gamma_{pq,pq}^2 = \sum_{pq} \gamma_{pq,pq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} + \gamma_{pq,pq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} + \gamma_{pq,pq}^{2\beta\beta,\beta\beta} + \gamma_{pq,pq}^{2\beta\alpha,\beta\alpha} = \frac{(N-1)}{2} \Gamma_{qq}^1. \quad (4.22)$$

Las reglas de suma o normalización para los bloques de MDR2 paralelos y antiparalelos son las siguientes:

$$\sum_{pq} \gamma_{pq,pq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \frac{N(N-2)}{8}, \quad \sum_{pq} \gamma_{pq,pq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} = \frac{N^2}{8}. \quad (4.23)$$

Al aplicar la regla de suma sobre cada uno de los bloques de la MDR2 debemos obtener el factor binomial de segundo orden, esto es,

$$\sum_{pq} \gamma_{pq,pq}^2 = \frac{N(N-1)}{2} \quad (4.24)$$

Ya que sabemos que se cumple la reducción de orden (4.22) y la normalización (4.23), ahora llevaremos a cabo la expansión cumulante (4.15) y (4.16) en el lado derecho de las ecuaciones (4.21) y resolvemos para Λ . Así obtenemos las siguientes restricciones para los bloques paralelos y antiparalelos del cumulante

$$\sum_q \Lambda_{pq,rq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = n_p (n_p - 1) \delta_{pr} \quad \sum_q \Lambda_{pq,rq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} = 0. \quad (4.25)$$

Las formas del cumulante paralelo y antiparalelo propuestas por Piris obedecen las reglas de suma y de suma parcial de la MDR2 y se reflejan en las ecuaciones (4.25). Adicionalmente, el cumulante es hermiteano, ya que estamos trabajando con funciones reales, y también antisimétrico. En el apéndice (10.3) se demuestran estas propiedades. Las expresiones explicitas propuestas por Piris para los cumulantes paralelo y antiparalelo son las siguientes:^{40,41}

$$\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\alpha}}{2} (\delta_{pr}\delta_{qs} - \delta_{ps}\delta_{qr}) \quad (4.26)$$

$$\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} = -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\beta}}{2} \delta_{pr}\delta_{qs} + \frac{\Pi_{pr}}{2} \delta_{ps}\delta_{qr}. \quad (4.27)$$

La matriz Δ debe ser real y simétrica mientras que la matriz Π es independiente del espín y hermitiana. El trabajar con una formulación espín restringida para singuletes nos permite escribir cada término independiente del espín. Utilizando de nuevo las reglas de suma y de suma parcial del cumulante (4.25), las expresiones propuestas por Piris (4.26) y (4.27), y resolviendo para las matrices Δ y Π , obtenemos las siguientes restricciones:

$$\sum_q' \Delta_{pq}^{\alpha\alpha} = n_p (n_p - 1) \quad \sum_q \Delta_{pq}^{\alpha\beta} = \Pi_{pp} , \quad (4.28)$$

donde la suma primada indica que se omite el término diagonal. Más adelante utilizaremos la restricciones (4.28) como guía para llevar a cabo una propuesta de Δ y Π .

Ya que conocemos la forma explícita del cumulante paralelo (4.26) y antiparalelo (4.27), si usamos la forma diagonal de la MDR1 podemos reconstruir cada bloque de espín de la MDR2 en términos de los número de ocupación naturales y las matrices Δ y Π :

$$\hat{\gamma}_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \frac{(n_p n_q - \Delta_{pq})}{2} (\delta_{pr} \delta_{qs} - \delta_{ps} \delta_{qr}) \quad (4.29)$$

$$\hat{\gamma}_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} = \frac{(n_p n_q - \Delta_{pq})}{2} \delta_{pr} \delta_{qs} - \frac{\Pi_{pr}}{2} \delta_{ps} \delta_{qr} ; \quad (4.30)$$

claramente, el bloque de la MDR2 paralelo depende de la matriz Δ y el bloque antiparalelo de Δ y Π . Utilizando las ecuaciones (4.29) y (4.30) en la expresión de la MDR2 (4.12), podemos escribir la MDR2 sin espín de manera explícita:

$$\hat{\gamma}_{pq,rs}^2 = (n_p n_q - \Delta_{pq}) (2\delta_{pr} \delta_{qs} - \delta_{ps} \delta_{qr}) - \Pi_{pr} \delta_{ps} \delta_{qr}. \quad (4.31)$$

Tomando en cuenta que Δ y Π dependen de los números de ocupación, la MDR2 queda en términos de los números de ocupación naturales. Si consideramos la expresión completa de la MDR2 (4.31) y tomamos el valor esperado del Hamiltoniano \hat{H} que depende de la MDR1 (4.4) obtenemos

$$E \left[\hat{H}, \hat{\gamma}^2 [\hat{\gamma}^1] \right] = Tr \left[\hat{H}, \{n_p\}, \{\varphi_p(x)\} \right] . \quad (4.32)$$

Al escribir la MDR2 en términos de la MDR1 podemos determinar el valor esperado mediante la traza del Hamiltoniano molecular y los elementos diagonales de la MDR1.

Así, la energía queda en términos de números de ocupación $\{n_p\}$ y orbitales naturales $\{\varphi_p(x)\}$ y está dada por

$$E[\{n_p\}, \{\varphi_p(x')\}] = \sum_p n_p (2h_{pp} + \langle pp | pp \rangle) + \sum_{pq} (n_p n_q - \Delta_{pq}) (2 \langle pq | pq \rangle - \langle pq | qp \rangle) - \sum_{pq} \Pi_{pq} \langle pp | qq \rangle; \quad (4.33)$$

la integral $\langle pq | pq \rangle$ ó J_{pq} corresponde a la integral Coulómbica, representa la interacción repulsiva entre electrones y es independiente del espín; $\langle pq | qp \rangle$ ó K_{pq} corresponde a la integral de intercambio que es una interacción estabilizante entre electrones del mismo espín y el último término $\langle pp | qq \rangle$ es la integral de inversión de tiempo L_{pq} , la cual, como estamos trabajando con orbitales reales, es igual al intercambio. Por simplicidad estas integrales las expresaremos como letras, y así podemos escribir la energía general de los PNOFs como

$$E[\{n_p\}, \{\varphi_p(x')\}] = \sum_p n_p (2h_{pp} + J_{pp}) + \sum_{pq} (n_p n_q - \Delta_{pq}) (2J_{pq} - K_{pq}) - \sum_{pq} \Pi_{pq} L_{pq}. \quad (4.34)$$

Los diferentes PNOFi ($i = 1, \dots, 7, 7s$)^{40,64-69} se obtienen de proponer diferentes formas explícitas para las matrices Δ y Π , y se busca que cumplan con las restricciones previamente mencionadas. Falta incorporar algunas condiciones asociadas a la MDR2, lo cual se discute en la siguiente sección.

4.4. N Representabilidad de la MDR2.

Como se mencionó en los primeros capítulos, las condiciones con respecto a la N representabilidad de la MDR1 de ensamble están asociadas a las restricciones de los números de ocupación, y simultáneamente, a la conservación del número de electrones. Estas condiciones aplican cuando el operador que se quiere evaluar actúa simultáneamente sobre un cuerpo y por tanto, como se mencionó en el primer capítulo, únicamente se necesita la MDR1 de ensamble. En estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos, la interacción entre electrones depende de las coordenadas de ambos; por esta

razón es un operador que actúa simultáneamente sobre dos cuerpos. Así, la eigenfunción del operador de interacción entre electrones es la MDR2 diagonal $\hat{\gamma}_{pq,pq}^2$. Lo anterior implica que deben incorporarse a los PNOFs condiciones de *N* representabilidad de la MDR2,^{38,39,70–72} para garantizar que se está utilizando la física correcta en relación a la interacción electrónica. Las condiciones que se conocen hasta ahora son necesarias más no suficientes. Estas condiciones son conocidas como de positividad (2,2),⁷³ donde el primer número corresponde al orden de la matriz y el segundo a una matriz del mismo orden o superior que sirva como punto de partida para la derivación de la condición. A estas también se les conoce como condiciones **D**, **G** y **Q**, donde la primera determina que la probabilidad de un par de partículas sea positivo definida, la siguiente está asociada a la positividad de un par partícula agujero y la última, a que dos agujeros son positivo definidos, en donde un agujero es el recíproco de una ocupación. Las matrices **G** y **Q** guardan la siguiente relación funcional con la matriz **D**:

$$\mathbf{G}[\mathbf{D}], \quad \mathbf{Q}[\mathbf{D}] \quad (4.35)$$

donde $D = \gamma^2$. Las condiciones **G** [**D**] y **Q** [**D**] son necesarias ya que dependen explícitamente de la MDR2 pero la relación funcional inversa no se ha demostrado:

$$\mathbf{G} \rightarrow \gamma^2 \quad \mathbf{Q} \rightarrow \gamma^2. \quad (4.36)$$

Físicamente, las condiciones **G** y **Q** van más allá que las condiciones planteadas por Coleman para mantener a los números de ocupación entre cero y uno. Esto se debe a que las condiciones **G** y **Q** aseguran que la probabilidad de encontrar un par de partículas en distintos estados es siempre positiva. Adicionalmente, al considerar simultáneamente las condiciones de positividad **D**, **G** y **Q** se tiene una guía respecto a como reconstruir la MDR2 en términos de la MDR1. Estas condiciones generalmente las podemos encontrar en forma de desigualdad:

$$\mathbf{D} \geq 0, \quad \mathbf{G} \geq 0, \quad \mathbf{Q} \geq 0. \quad (4.37)$$

En términos prácticos, estas desigualdades nos ayudan a restringir la matrices Δ y Π para la construcción de los PNOFs. Aun cuando las condiciones (4.37) no son suficientes para garantizar la *N* representabilidad de la MDR2, en conjunto pueden proveernos de un calculo variacional de alta calidad.

4 Funcionales de Orbitales Naturales de Piris (PNOF's).

Utilizando segunda cuantización vamos a escribir de forma más conveniente las matrices \mathbf{D} , \mathbf{G} y \mathbf{Q} . Decimos más conveniente ya que el álgebra anticonmutativa va a simplificar la derivación de algunas propiedades. Comenzaremos por un elemento de matriz de la condición \mathbf{D} en segunda cuantización:

$$D_{pq,rs} = \langle \Psi | a_p^\dagger a_q^\dagger a_r a_s | \Psi \rangle . \quad (4.38)$$

Esta matriz corresponde al estado $a_r a_s | \Psi \rangle$ y según la ecuación (4.37), el valor promedio de este debe ser positivo; los estados $a_r^\dagger a_s | \Psi \rangle$ y $a_r^\dagger a_s^\dagger | \Psi \rangle$ corresponden a las condiciones \mathbf{G} y \mathbf{Q} y estas pueden escribirse como

$$G_{pq,rs} = \langle \Psi | a_p^\dagger a_q a_r a_s^\dagger | \Psi \rangle , \quad Q_{pq,rs} = \langle \Psi | a_p a_q a_r^\dagger a_s^\dagger | \Psi \rangle . \quad (4.39)$$

Esta representación permite ver de forma clara que la condición \mathbf{G} crea la s ésima partícula y destruye la r ésima partícula mientras que la condición \mathbf{Q} destruye la r y s ésima partícula. Así como la MDR2, las condiciones \mathbf{G} también pueden expandirse en sus correspondientes bloques de espín paralelos y antiparalelos

$$G_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{q,\beta} a_{r,\alpha} a_{s,\beta}^\dagger | \Psi \rangle , \quad G_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} a_{r,\alpha} a_{s,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle , \quad (4.40)$$

mientras que los bloques respectivos a \mathbf{Q} quedan como

$$Q_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{q,\beta} a_{r,\alpha}^\dagger a_{s,\beta}^\dagger | \Psi \rangle , \quad Q_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{q,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger a_{s,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle . \quad (4.41)$$

En las expresiones anteriores se considera la ortonormalidad del espín en cada uno de estos operadores. En lo sucesivo consideraremos únicamente el desarrollo de las matrices \mathbf{G} y \mathbf{Q} , ya que la condición \mathbf{D} viene dada por la reconstrucción de la MDR2 que se muestra en la ecuación (4.31). Para poder trabajar con las ecuaciones (4.40) y (4.41) usaremos el teorema de orden normal y las reglas de anticonmutación propias de los operadores fermiónicos de creación y aniquilación para así obtener las siguientes restricciones, las cuales están desarrolladas en detalle en el Apéndice (10.5)

$$G_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = \delta_{sq} \gamma_{pr}^{1\alpha\alpha} - \gamma_{ps,rq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} , \quad (4.42)$$

$$G_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \delta_{sq}\gamma_{pr}^{1\alpha\alpha} - \gamma_{ps,rq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha}, \quad (4.43)$$

$$Q_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = \delta_{sq}\delta_{pr} - \delta_{sq}\gamma_{pr}^{1\alpha\alpha} - \delta_{pr}\gamma_{sq}^{1\beta\beta} + \gamma_{sr,pq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} \quad (4.44)$$

$$\begin{aligned} Q_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} &= \delta_{qs}\delta_{pr} - \delta_{sq}\gamma_{pr}^{1\alpha\alpha} - \delta_{ps}\delta_{qr} + \delta_{ps}\gamma_{rq}^{1\alpha\alpha} \\ &+ \delta_{qr}\gamma_{sp}^{1\alpha\alpha} - \delta_{pr}\gamma_{sq}^{1\alpha\alpha} + \gamma_{ps,rq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha}. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Podemos ver que las matrices \mathbf{G} y \mathbf{Q} dependen funcionalmente de la MDR2 y MDR1. Para que los bloques de matrices (4.42)-(4.45) sean positivo definidas deben de cumplirse la siguientes desigualdades:

$$G_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \geq 0, \quad G_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} \geq 0, \quad Q_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \geq 0 \quad y \quad Q_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} \geq 0, \quad (4.46)$$

lo cual implica que cada uno de sus eigenvalores debe ser positivo o cero. Para verificar el cumplimiento de esta condición es necesario llevar a cabo una diagonalización, pero antes es necesario hacer la expansion cumulante (4.15) y (4.16) de cada bloque de espín de la MDR2, para esto se escribe la MDR1 en términos de sus elementos diagonales y los índices $r = p$ y $s = q$. Para los bloques paralelos de la condición \mathbf{D} se obtiene

$$D_{pq,pq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = n_p n_q - \Delta_{pq} \geq 0, \quad (4.47)$$

Para el bloque \mathbf{D} antiparalelo los bloques consisten de una matriz $\mathbf{R}\mathbf{X}\mathbf{R}$ donde \mathbf{R} es el número de orbitales. Si nos deshacemos de los elementos diagonales, podemos obtener de forma analítica la siguiente expresión:

$$D_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = n_p n_q - \Delta_{pq} \geq 0 \quad \forall \quad p \neq q. \quad (4.48)$$

Hasta ahora la reconstrucción de Piris del cumulante debe cumplir con la restricción $\Delta_{pq} \geq n_p n_q$ y el bloque $\mathbf{R}\mathbf{X}\mathbf{R}$ del bloque antiparalelo \mathbf{D} es positivo. Está condición implica que la probabilidad de encontrar un par de electrones debe ser positiva. La

4 Funcionales de Orbitales Naturales de Piris (PNOF's).

condición **Q** tiene las siguientes condiciones analíticas (ver Apéndice(10.5))

$$Q_{pq,pq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = h_p h_q - \Delta_{pq} \geq 0 \quad (4.49)$$

$$Q_{pq,pq}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = h_p h_q - \Delta_{pq} \geq 0 \quad \forall \quad p \neq q \quad (4.50)$$

en donde se hizo la misma consideración que para el bloque **D** antiparalelo. En esta expresión se restringe que la matriz Δ_{pq} sea mayor o igual que un par de agujeros ($h_p = 1 - n_p$); esta restricción tiene dominio por encima del nivel de Fermi. Esta condición se puede interpretar como que la probabilidad de encontrar un par agujeros es positiva.

La condición **G** de espines paralelos,

$$G_{pq,pq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = n_p h_q - \Delta_{pq} \geq 0, \quad (4.51)$$

como es de esperar, restringe analíticamente a que la matriz Δ sea mayor o igual a un par agujero partícula.

Por último, la condición más complicada que involucra a la matriz **G** de espines antiparalelos; esta consiste en bloques de **2X2** de matrices **1X1**,⁷⁴

$$\begin{pmatrix} G_{pq,pq}^{\alpha\beta,\alpha\beta} & G_{pq,qp}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \\ G_{qp,pq}^{\alpha\beta,\alpha\beta} & G_{qp,qp}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \end{pmatrix} \geq 0 \quad (4.52)$$

Si diagonalizamos cada bloque de **1X1** y después buscamos los eigenvalores de la matriz de **2X2**, obtenemos una restricción para los elementos de la matriz Π :

$$\Pi_{pq}^2 \leq n_p h_p n_q h_q + \Delta_{pq} (n_p h_q + n_q h_p) + \Delta_{pq}^2. \quad (4.53)$$

Si en esta restricción hacemos $\Delta_{pq} = 0$ obtenemos que la matriz debe estar por debajo del término de Bardeen-Cooper y Schrieffer⁷⁵ $\sqrt{n_p h_p n_q h_q}$ que se utiliza para modelos de superconductividad. Esta restricción se cumple por cada ocupación del nivel de Fermi y cada agujero por encima del nivel de Fermi. Notese que hay un factor de fase asociado a esta última restricción:

$$\Pi_{pq} \leq \pm \sqrt{n_p h_p n_q h_q}.$$

Hasta ahora se han obtenido de forma analítica algunas de las condiciones necesarias para garantizar la N representabilidad de la MDR2. La construcción de las matrices Δ y Π se llevará a cabo considerando las condiciones \mathbf{D} , \mathbf{G} y \mathbf{Q} . El punto medular es que la forma de estas matrices dan lugar a los diferentes modelos de PNOFs.

4.5. Modelo de Pares No Interactuantes (PNOF5) e Interactuantes (PNOF7).

Utilizando como punto de partida la expresión general de la energía para singuletes propuesta por Piris

$$E[\{n_p\}, \{\varphi_p(x')\}] = \sum_p n_p (2h_{pp} + J_{pp}) + \sum_{pq} (n_p n_q - \Delta_{pq}) (2J_{pq} - K_{pq}) - \sum_{pq} \Pi_{pq} L_{pq}, \quad (4.54)$$

donde las diferentes formas de las matrices Δ y Π dan lugar a los diferentes PNOFi ($i = 1 - 7$), que a su vez toman en cuenta la reconstrucción de la MDR2. Dentro del conjunto de PNOFs escogimos los modelos de pares no interactuantes PNOF5 e interactuantes PNOF7.

El PNOF5⁶⁷ fue el primer modelo de pares no interactuantes propuesto en el esquema de orbitales naturales. Este modelo toma en cuenta un espacio orbital Ω_P que es dividido en $N/2$ subespacios Ω_g de modo que $\Omega_g \in \Omega_P$, en otras palabras cada subespacio Ω_g toma en cuenta un par de electrones. Otra característica es que los $N/2$ subespacios son mutuamente disjuntos, es decir, no comparten ningún elemento de la base en la que están expandidos

$$\Omega_g \cap \Omega_f = \{0\}. \quad (4.55)$$

Cada subespacio Ω_g tiene un orbital g por debajo del nivel de Fermi y puede tener N_g orbitales por encima de este^{76,77} de modo que se conserva la suma en cada subespacio:

$$2 \sum_{p \in \Omega_g} n_p = 1, \quad g = 1, 2, \dots, N/2. \quad (4.56)$$

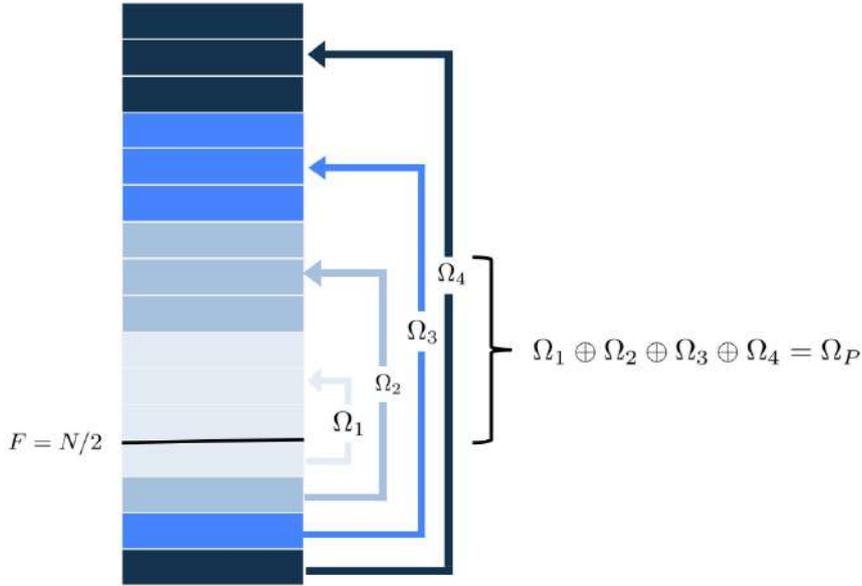


Figura 4.5.1: Apareamiento de un orbital por debajo del nivel de Fermi ($N/2$) con 3 ($N_g = 3$) por encima de $N/2$

Sí $N_g = 1$ estamos dentro de un esquema de apareamiento perfecto y este se da cuando cada orbital g por debajo de $N/2$ está apareado únicamente con un orbital g por encima de $N/2$, pero en general, cada orbital g por debajo de $N/2$ se puede aparear con N_g por encima de $N/2$, como lo podemos ver en la figura 4.5.1, en donde un orbital por debajo de $N/2$ se aparea con $N_g = 3$ por arriba.

Al estar en una formulación restringida de espín, a cada subespacio le pertenece un único par de electrones; de esta manera, la regla de suma se cumple automáticamente:

$$\sum_{g=1}^{N/2} \sum_{p \in \Omega_g} n_p = N/2. \quad (4.57)$$

Con esta condición de apareamiento ya no es necesario utilizar el multiplicador de Lagrange que restringe la suma de ocupaciones al número total de electrones $\sum_p n_p = N/2$.

Considerando simultáneamente las restricciones a las matrices Δ y Π asociadas a las condiciones de positividad dictadas por las ecuaciones (2,2), (4.47), (4.48), (4.49), (4.50), (4.51), (4.47) y las propiedades de la RDM2 dadas por las ecuaciones (4.7), (4.8), (4.6), (4.5), sumadas a las condiciones de apareamiento obtenemos la siguientes

4.5 Modelo de Pares No Interactuantes (PNOF5) e Interactuantes (PNOF7).

expresiones que definen al PNOF5:

$$\begin{aligned}\Delta_{qp} &= n_p^2 \delta_{qp} + n_q n_p (1 - \delta_{qp}) \delta_{q\Omega_g} \delta_{p\Omega_g} \\ \Pi_{qp} &= n_p \delta_{qp} + \Pi_{qp}^g (1 - \delta_{qp}) \delta_{q\Omega_g} \delta_{p\Omega_g} \\ \Pi_{qp}^g &= \begin{cases} -\sqrt{n_q n_p}, & p = g \text{ ó } q = g \\ +\sqrt{n_q n_p}, & \text{de-otra-manera} \end{cases} \\ \delta_{q\Omega_g} &= \begin{cases} 1, & q \in \Omega_g \\ 0, & q \notin \Omega_g \end{cases}; \quad g = 1, 2, \dots, N_P/2\end{aligned}\tag{4.58}$$

Vale la pena enfatizar que Δ es una matriz independiente del espín $\Delta_{qp} = \Delta_{qp}^{\alpha\alpha} = \Delta_{qp}^{\alpha\beta} = \Delta_{qp}^{\beta\beta}$. A su vez Π y Δ son cero si pertenecen a diferentes subespacios. Las demostraciones que las ecuaciones (4.58) cumplen con las restricciones impuestas a la MDR2 se pueden encontrar en el apéndice (10.4). Sustituyendo las ecuaciones (4.58) en la ecuaciones (4.54) obtenemos la expresión de la energía para el PNOF5:

$$\begin{aligned}E_P^{pnoF5} &= \sum_{g=1}^{N_P/2} E_g + \sum_{f \neq g}^{N_P/2} E_{fg} \\ E_g &= \sum_{p \in \Omega_g} n_p (2h_{pp} + J_{pp}) + \sum_{q, p \in \Omega_g, q \neq p} \Pi_{qp}^g L_{pq} \\ E_{fg} &= \sum_{p \in \Omega_f} \sum_{q \in \Omega_g} [n_q n_p (2J_{pq} - K_{pq})]\end{aligned}\tag{4.59}$$

En la primera expresión, el primer componente de la energía E_g corresponde a un sistema de $N/2$ pares independientes y el último término E_{fg} corresponde a las interacciones Coulómbicas y de intercambio entre electrones que pertenecen a diferentes pares $\{\Omega_g\}$.

Como se mencionó, la construcción del PNOF5 (4.59) se basa en un modelo de pares no interactuantes, por lo que la correlación que toma en cuenta viene dada por las interacciones dentro de cada par electrónico. Esta interacción es mejor conocida como interacción **intrapar**. La correlación restante se introduce a través de las interacciones

4 Funcionales de Orbitales Naturales de Piris (PNOF's).

entre los distintos pares electrónicos también conocida como correlación **interpar**.

Para ir más allá del modelo de pares no interactuantes Piris desarrolló el funcional PNOF6⁶⁸, en el que ahora se consideran la interacción entre diferentes pares a partir de la matriz Δ , en donde se utilizan parámetros restringidos que pueden violar la condición **G**.

En el siguiente modelo de pares interactuante, el PNOF7,^{78,79} se toma en cuenta la correlación no dinámica interpar, sin violar las condiciones **D**, **G** y **Q**. Esto significa que los elementos no diagonales de la matriz Δ son iguales a cero y que si los elementos de orbitales que pertenecen a distintos subespacios de la matriz Π son diferentes de cero, esta interacción se adiciona a la ecuación (4.59), esto es,

$$E_P^{pnof7} = E_P^{pnof5} + \sum_{f \neq g} \sum_{p \in \Omega_f} \sum_{q \in \Omega_g}^{N_P/2} \Pi_{qp}^\Phi L_{pq}. \quad (4.60)$$

Los elementos de esta matriz son $\Pi_{qp}^\Phi = -\Phi_q \Phi_p$ con $\Phi_q = \sqrt{n_q(1 - n_q)}$, donde p y q son índices de orbitales que pertenecen a distintos subespacios. Si utilizamos la ecuación (4.53) y hacemos los elementos $\Delta_{pq} = 0$ seguimos conservando a la matriz asociada a agujero partícula **G** como positivo definida. Nótese que el término $\Pi_{qp}^\Phi = -\Phi_q \Phi_p$ corresponde al de superconductividad de Bardeen, Cooper y Shriefer.

4.6. N Representabilidad del PNOF5.

Dentro de DFT y NOFT una de las más grandes ambiciones es tener una función de prueba variacional con un mínimo que pueda mapearse con una función de onda debidamente antisimétrica. Para DFT se conocen las condiciones para que la densidad sea N representable (ver ecuación 3.20). A pesar de ello, las condiciones de N representabilidad de los funcionales aproximados, nunca se han llevado a la práctica. Por este motivo, no debe extrañar que los funcionales de la densidad aproximados (DFAs) arrojen energías por debajo de la energía correspondiente a FCI. Sin embargo, Ayers y Liu⁴⁴ propusieron una metodología para generar DFAs N representables, pero la complejidad en su definición obstaculiza una construcción práctica. En el caso de la teoría de NOFT se han propuesto una buena cantidad de funcionales,⁸⁰⁻⁸² no obstante la gran mayoría, incluyendo PNOF1 y PNOF4, violan algunas condiciones asociadas

a la MDR2, exceptuando el PNOF5,(4.59) ya que Pernal,⁸³ demostró que el PNOF5 es equivalente a una de las teorías de producto antizimetrizado de geminales(PAG); consecuentemente el PNOF5 tiene un límite inferior asociado a la energía del estado basal.

Para contextualizar, vale la pena describir de manera breve que es un geminal, algunas de sus propiedades y su conexión con la función de onda Hartree Fock y los elementos diagonales de la MDR1.

Como vimos en el segundo capítulo, la función de onda que corresponde a una configuración está representada por un determinante que tiene como elementos a espín orbitales. Una alternativa, propuesta por Fock⁸⁴ es remplazar un par de espín orbitales por funciones de dos cuerpos, esto es,

$$\Psi_{APSG}(x_1, x_2 \dots, x_n) = \hat{A} \{g_1(x_1, x_2) g_2(x_3, x_4) \dots g_{N/2}(x_{N-1}, x_N)\}, \quad (4.61)$$

donde el operador \hat{A} es el antisimetrizador de funciones de dos cuerpos; los $\{g_i\}$ son funciones de dos cuerpos mejor conocidos como **geminales** y Ψ_{APSG} ^{85,86} es la función de onda de un producto antisimetrizado de geminales fuertemente ortogonales. Cada geminal debe ser antisimétrico con respecto a la permutación de sus coordenadas y las coordenadas no pueden repetirse entre distintos geminales debido al teorema de Arai⁸⁷ u ortogonalidad fuerte que dice lo siguiente:

“Si existe ortogonalidad fuerte de un conjunto dado de geminales, estos pueden expandirse en funciones de base de un electrón de tal manera que a cada geminal le corresponda únicamente un subespacio”.

Este enunciado se puede escribir matemáticamente de la siguiente manera:

$$\int dx_1 g_1(x_1, x_2) g_2(x_1, x_3) = 0, \quad (4.62)$$

donde si cada geminal se expande en bases de un electrón a cada geminal le corresponde un único conjunto de funciones de base.

Si el conjunto de geminales que cumplen con el teorema de Arai están en un esquema de apareamiento perfecto, lo cual implica que cada geminal describe a un único par de electrones, a este tipo de funciones de base se les conoce como bases localizadas. Lo anterior permite dar una interpretación química a estas funciones de dos cuerpos ya

4 Funcionales de Orbitales Naturales de Piris (PNOF's).

que pueden describir enlaces entre átomos del tipo de dos centros dos electrones, pares de electrones no enlazantes y pares de electrones tipo core.

Kutzelnigg encontró como puede relacionarse la MDR1 con los geminales⁸⁸ a través de unas funciones que denominó generadores de espín geminales

$$\gamma_i^1(x, x') = \int g_i(x, x_2) g_i^*(x', x_2) dx_2 \quad (4.63)$$

Si cada geminal se expande en sus funciones de base,

$$g_i(x, x_2) = \sum_p c_p^i \varphi_p(x) \varphi_p(x_2), \quad (4.64)$$

los coeficientes $\{c_p^i\}$ dependen de 2 índices.

Si sustituimos la ecuación (4.64) en (4.63) obtenemos la MDR1 en términos de los generadores de espín geminales

$$\gamma_i^1(x, x') = \sum_p (c_p^i)^2 \varphi_p(x) \varphi_p^*(x') \quad (4.65)$$

Claramente, los coeficientes $\{c_p^i\}$ están conectados con los números de ocupación a través de la siguiente relación

$$n_i = (c_p^i)^2. \quad (4.66)$$

Usando (4.66), la energía toma la forma

$$E_{APSG}[\{c_p^i\}, \{n_p\}, \{\varphi_p(x)\}] = 2 \sum_p n_p 2h_{pp} + \sum_{f \neq g}^{N_P/2} \sum_{p \in \Omega_f} \sum_{q \in \Omega_g} n_q n_p (2J_{pq} - K_{pq}) - \sum_{g=1}^{N/2} \sum_{q, p \in \Omega_g} c_p^i c_q^i L_{pq}. \quad (4.67)$$

La energía del estado basal se encuentra mediante la optimización de (4.67) con respecto a los orbitales $\{\varphi_p(x)\}$, los coeficientes de expansión $\{c_p^i\}$ así como los números de ocupación $\{n_p\}$. El dominio de este funcional consiste en números de ocupación que satisfacen las condiciones de N representabilidad (3.44), la ortonormalidad de los orbitales y los coeficientes $\{c_p^i\}$, también conocidos como factores de fase que toman

valores de +1 y -1:

$$(c_p^i)^2 = 1. \quad (4.68)$$

Consecuentemente, el valor esperado del funcional APSG es variacional, es decir, su mínimo está por arriba de una función de onda antisimétrica. Una comparación entre el funcional APSG y el PNOF5 de espín compensado (4.59) revela que este último es únicamente un caso particular del APSG, pero con la diferencia que en PNOF5 las fases están restringidas⁸⁹

$$c_p^i c_q^i = -1 \quad (4.69)$$

mientras que en APSG estas pueden tomar los valores -1 ó 1. Por lo tanto, el PNOF5 siempre estará por encima de APSG

$$E \leq E_{APSG} [\{c_p^i\}, \{n_p\}, \{\varphi_p(x)\}] \leq E_{PNOF5} [\{n_p\}, \{\varphi_p(x)\}] \quad (4.70)$$

Esta relación garantiza que el PNOF5 tiene asociado una función de onda APSG, y esto se logró al imponer las condiciones **D**, **G** y **Q**, más el acoplamiento orbital. El PNOF7 a pesar de que cumple con las condiciones necesarias no tiene una función de onda detrás, ya que este agrega correlación interpar a través del término $\Pi_{qp}^\Phi = -\Phi_q \Phi_p$, el cual no está presente en la función de onda APSG.

5 Funcional de Orbitales Naturales de Espín Polarizado.

A partir de este capítulo se discuten las aportaciones originales de esta tesis, estas van desde la teoría fundamental, posteriormente la implementación computacional y finalmente las aplicaciones.

5.1. Antecedentes.

Dentro de la teoría de funcionales de orbitales naturales, se han realizado algunos intentos para describir sistemas con electrones desapareados. El primer funcional de espín polarizado fue reportado por Goedecker y Umrigar⁸¹, quienes se basaron en los funcionales de Müller⁸⁰, Buijse (MBB)⁸². La formulación de este funcional considera que los orbitales naturales son independientes del espín mientras que los números de ocupación dependen de este. Posteriormente, Lathiotakis y colaboradores⁹⁰ propusieron un funcional de capa abierta y lo probaron en la primera fila de átomos de la tabla periódica. El principal problema con estas últimas aproximaciones es que no conservan el espín total $\langle \hat{S}^2 \rangle$. Por otro lado Rohr y Pernal⁹¹ mostraron que el funcional MBB no tiene error de espín fraccionario para sistemas de un electrón. El inconveniente que tienen estos estos funcionales es que todos y cada uno de ellos viola condiciones asociadas a la N representabilidad de la MDR2 y otras propiedades como hermiticidad, antisimetría, reglas de suma y reglas de suma parcial.⁹² Por otro lado, Piris propuso funcionales de orbitales naturales que describen el estado polarizado con el número M más alto. Comenzó trabajando con el PNOF1³¹ el cual consiste en un modelo de electrones desapareados no fraccionarios; por consiguiente, el PNOF1 conserva la simetría de espín, pero no la condición \mathbf{G} . Más adelante, Piris generó otro modelo igualmente basado en

el PNOF1,⁹³ pero a diferencia del anterior, consideró que los electrones desapareados son fraccionarios; esto lo llevo a una expresión analítica del cumulante para conservar el espín total, pero estos al no respetar una regla de suma parcial, violan la antisimetría. Igualmente, con este modelo generalizó a espín polarizado el PNOF3, el cual mostró muy buenos resultados para moléculas con electrones desapareados.⁶⁵ Desafortunadamente, un análisis más cuidadoso de las curvas de disociación para varias moléculas diatómicas revelaron que el PNOF3 sobrestima la correlación electrónica cuando la correlación no dinámica es importante y se demostró que este comportamiento está relacionado, nuevamente, con la violación de la condición **G** de la MDR2.⁶⁶

5.2. Formulación de Espín Restringido.

En esta sección se discute como obtener un NOFT de espín restringido y polarizado. Para lograr lo anterior, utilizaremos un modelo de electrones desapareados con ocupaciones constantes e iguales a uno, como el primer modelo usado para el PNOF1³¹, en los funcionales PNOF5⁶⁷ y PNOF7^{78,79}. De esta manera, se busca que se cumplan algunas condiciones necesarias de N representabilidad de la MDR2, las condiciones de N representabilidad de la MDR1 y a su vez que se conserve la simetría de espín a través de los operadores de espín total y de proyección del espín en la dirección z.

Para generalizar los funcionales PNOF5 y PNOF7 a sistemas con electrones desapareados, primero, utilizaremos una formulación de espín restringido, es decir, el conjunto de orbitales naturales $\{\varphi_i(x)\}$ se divide en dos conjuntos $\{\varphi_p^\alpha(r)\alpha(s)\}$ y $\{\varphi_p^\beta(r)\beta(s)\}$. En esta formulación, un mismo conjunto de orbitales se utiliza para los dos espines α y β ,

$$\varphi_p^\alpha(r) = \varphi_p^\beta(r) = \varphi_p(r) \quad (5.1)$$

y las funciones de espín son ortogonales

$$\int ds \alpha^*(s) \beta(s) = \int ds \beta^*(s) \alpha(s) = 0. \quad (5.2)$$

Por otro lado, los números de ocupación están no restringidos:

$$n_p^\alpha \neq n_p^\beta \quad (5.3)$$

Con estas condiciones podemos trabajar con los números de ocupación para garantizar que se están cumpliendo, simultáneamente, los valores esperados, tanto de la proyección de espín en z $\langle \hat{S}_z \rangle$ como el espín total $\langle \hat{S}^2 \rangle$, lo cual nos garantiza que no hay contaminación de espín. La evaluación de estos operadores se discutirá a detalle más adelante.

Se sabe que teniendo un determinado valor de espín S , podemos tener $2S + 1$ valores de M_s que van de $-S, -S + 1, -S + 2, \dots, S - 1, S$. Como una aproximación, nos enfocaremos únicamente en el estado de multiplicidad más alta $M_s = S$. Por este motivo se le conoce como funcional de espín polarizado. A su vez, para satisfacer la ecuación (5.3) consideramos $n_p^\alpha > n_p^\beta$. Esto implica que tenemos una mayor cantidad de electrones alfa que beta, es decir,

$$N^\alpha > N^\beta, \quad (5.4)$$

y, por supuesto, los electrones α y β están sujetos a la conservación del número de electrones:

$$N^\alpha + N^\beta = N. \quad (5.5)$$

Con este conjunto de restricciones generales podemos comenzar a discutir más específicamente las reglas de suma y de suma parcial para sistemas con electrones desapareados.

5.2.1. Reglas de Suma para las Matrices Π y Δ .

En la formulación de espín compensado, como su nombre lo sugiere, la condición sobre los números de ocupación $n_p^\alpha = n_p^\beta = n_p$ implica que no existe distinción entre espín α ó β ; otra característica es que las reglas de suma (4.23) y de reducción de orden (4.21) se pueden escribir en términos del número total de electrones N y de la MDR1 sin espín. En contraste, en la propuesta espín polarizado tenemos $n_p^\alpha > n_p^\beta$, de modo que las reglas de suma parcial dependan de las MDR1 α ó β y del conteo de electrones α ó β :

$$\sum_q \Gamma_{pq,rq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha 2} = \frac{(N^\alpha - 1)}{2} \Gamma_{pr}^{\alpha\alpha 1} \quad \sum_q \Gamma_{pq,rq}^{\alpha\beta,\alpha\beta 2} = \frac{N^\beta}{2} \Gamma_{pr}^{\alpha\alpha 1}. \quad (5.6)$$

5 Funcional de Orbitales Naturales de Espín Polarizado.

Es importante notar que la regla de suma parcial de $\Gamma_{pq,rq}^{\alpha\beta,\alpha\beta^2}$ puede generar un bloque $\Gamma_{pr}^{\alpha\alpha^1}$ u otro $\Gamma_{pr}^{\beta\beta^1}$ dependiendo del índice sobre el cual se está sumando. En cuanto a la regla de suma o traza sucede algo similar; la dependencia N^α ó N^β nos lleva a las siguientes ecuaciones

$$\sum_{pq} \Gamma_{pq,pq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha^2} = \frac{N^\alpha (N^\alpha - 1)}{2} \quad \sum_{pq} \Gamma_{pq,pq}^{\alpha\beta,\alpha\beta^2} = \frac{N^\alpha N^\beta}{2}; \quad (5.7)$$

mediante la expresión (5.6) se garantiza la reducción de orden $\Gamma^1 \rightarrow \Gamma^2$, mientras las reglas de suma (5.7) garantizan la normalización de Löwdin de la MDR2.

La expansión cumulante de la MDR2 en el formalismo de espín no compensado, tiene una forma similar a las expresiones de espín compensado (4.26) y (4.27), pero ahora están escritos en términos de los bloques de espín de la MDR1.⁴⁰ Consecuentemente, los números de ocupación mantienen la dependencia del espín:

$$\hat{\Gamma}_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \frac{n_p^\alpha n_q^\alpha}{2} (\delta_{pr}\delta_{qs} - \delta_{ps}\delta_{qr}) + \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} \quad (5.8)$$

$$\hat{\Gamma}_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} = \frac{n_p^\alpha n_q^\beta}{2} \delta_{pr}\delta_{qs} + \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta}. \quad (5.9)$$

Mediante las reglas de suma y de suma parcial generadas a través de la contracción de la MDR2 (5.6) y (5.7), hermiticidad y antisimetría, puede demostrarse que el cumulante sigue las siguientes reglas de suma (ver Apéndice(10.4) para detalles de la derivación):

$$2 \sum_q \Lambda_{pq,rq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = n_p^\alpha (n_p - 1)^\alpha \delta_{pr} \quad \sum_q \Lambda_{pq,rq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} = 0. \quad (5.10)$$

Los dos primeros términos de la ecuación (5.8) satisfacen la condición de antisimetría de la MDR2, por lo tanto $\Lambda_{pq,rq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha}$ y $\Lambda_{pq,rq}^{2\beta\beta,\beta\beta}$ deben ser igualmente antisimétricos, mientras que $\Lambda_{pq,rq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta}$ no posee alguna simetría en específico. Por otra parte, el cumulante para espín polarizado fue propuesta por Piris, en la cual se mantiene la dependencia del espín en la matriz Δ , esto es,

$$\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\alpha}}{2} (\delta_{pr}\delta_{qs} - \delta_{ps}\delta_{qr}) \quad (5.11)$$

$$\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} = -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\beta}}{2} \delta_{pr}\delta_{qs} + \frac{\Pi_{pr}}{2} \delta_{pq}\delta_{rs}. \quad (5.12)$$

Las matrices $\Delta^{\alpha\alpha}$ son de espín paralelo y sus elementos diagonales son únicos, lo cual satisface la antisimetría de $\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha}$.

En cambio, si tomamos en cuenta la simetría de $\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta}$ se puede mostrar que la matriz $\Delta_{pq}^{\alpha\beta}$ es real y simétrica, mientras que la matriz Π es independiente del espín. Por consiguiente podemos escribir

$$\Pi^{\alpha\alpha} = \Pi^{\beta\beta} = \Pi^{\alpha\beta} = \Pi^{\beta\alpha} . \quad (5.13)$$

Al trabajar con orbitales reales, la matriz Π debe ser hermitiana. De manera similar, si usamos la regla de suma del cumulante antiparalelo (5.10) en la aproximación (5.12) obtenemos la siguiente regla de suma:

$$\sum_q \Delta_{pq}^{\alpha\beta} = \Pi_{pp} . \quad (5.14)$$

Por otra parte, la restricción sobre los cumulantes de espín paralelo (5.10) cumple con las siguientes restricciones:

$$\sum_q \Delta_{pq}^{\alpha\alpha} = n_p^\alpha \quad \Delta_{pp}^{\alpha\alpha} = (n_p^\alpha)^2 . \quad (5.15)$$

Hasta ahora hemos deducido las reglas de suma y reducción de orden. Estas nos dan un indicio de como construir las matrices Δ y Π basándonos en el mapeo $\Gamma^1 \rightarrow \Gamma^2$; adicionalmente, debemos considerar la antisimetría, hermiticidad, conservación del espín y algunas condiciones necesarias de N representabilidad de la MDR2.

5.3. Conservación del Espín.

Bajo una formulación no relativista, al ser el Hamiltoniano independiente del espín conmuta tanto con el operador de proyección de espín en el eje z \hat{S}_z , como con el espín total \hat{S}^2 . Así, podemos obtener simultáneamente el valor esperado del Hamiltoniano, la proyección del espín en z y el espín total. Se ha mencionado constantemente que la MDR2 se reconstruye mediante las reglas (4.7), (4.8), (4.6), (4.5) y las condiciones necesarias (4.36), pero al querer generalizar la MDR2 para sistemas con electrones desapareados es preciso respetar, simultáneamente, los operadores de espín. Para esto

5 Funcional de Orbitales Naturales de Espín Polarizado.

se calculan los operadores de espín mediante la MDR1 y MDR2.

Considerando la ortogonalidad de espín, los únicos bloques de la MDR1 que son eigenfunciones del operador \hat{S}_z son los bloques paralelos. Por consiguiente, el valor esperado de este operador puede calcularse mediante la MDR1

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \int dx' dx \hat{S}_z \Gamma^1(x, x')$$

usando la definición convencional del operador \hat{S}_z ,⁹ obtenemos

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \frac{1}{2} \int dx' dx (\Gamma^{1\beta\beta}(x, x') - \Gamma^{1\alpha\alpha}(x, x')) = \frac{N^\alpha - N^\beta}{2} \quad (5.16)$$

y recurriendo a la normalización de los bloques paralelos de la MDR1 tenemos que

$$\frac{N^\alpha - N^\beta}{2} = M_s$$

donde M_s corresponde al valor más alto de la multiplicidad $2S + 1$, lo cual nos indica que $M_s = 2S$. Para satisfacer esta condición (5.16) es suficiente con la normalización de la MDR1.

Por otra parte, para calcular el valor esperado de \hat{S}^2 , de acuerdo a Dirac y Löwdin, debemos utilizar la MDR2^{19,22}:

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = -\frac{N(N-4)}{2} + \int dx_1 dx_2 \Gamma^2(x_1, x_2, x_1, x_2) , \quad (5.17)$$

evidentemente se necesitan conocer los elementos diagonales de la MDR2 para poder calcular este valor esperado. Para simplificar el álgebra de la ecuación (5.17) se utilizará una representación orbital de la MDR2 y se expandirá en cuatro bloques independientes de espín, que a su vez son eigenfunciones de \hat{S}^2 . Considerando lo anterior obtenemos

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}^2 \rangle = & -\frac{N(N-4)}{2} + \sum_{pq} (D_{pq,pq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} + D_{pq,pq}^{\beta\beta,\beta\beta}) - \\ & 2 \sum_{pqrs} D_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \langle \varphi_p^\alpha | \varphi_s^\beta \rangle \langle \varphi_q^\beta | \varphi_r^\alpha \rangle , \end{aligned} \quad (5.18)$$

en donde las integrales de traslape $\langle \varphi_p^\alpha | \varphi_s^\beta \rangle$ introducen contaminación de espín. Esa es la motivación principal de que los orbitales α sean iguales a los β , y por tanto, estar

en una formulación restringida. Haciendo la matriz de traslape $\langle \varphi_p^\alpha | \varphi_s^\beta \rangle = \delta_{ps}$ en la ecuación (5.17) y haciendo un poco de álgebra podemos escribir

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = -\frac{N(N-4)}{2} + \sum_{pq} (D_{pq,pq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} + D_{pq,pq}^{\beta\beta,\beta\beta} - 2D_{pq,pq}^{\alpha\beta,\alpha\beta}). \quad (5.19)$$

Si llevamos a cabo la expansión cumulante de los distintos bloques de la MDR2 y tomamos en cuenta las reglas de suma, podemos tener una expresión en términos de los números de ocupación α , β y el cumulante antiparalelo (ver el Apéndice (10.6) para los detalles de la derivación)

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = \frac{(N^\alpha - N^\beta)^2}{4} + \frac{N^\beta + N^\alpha}{2} - \sum_p n_p^\alpha n_p^\beta - 2 \sum_{pq} \lambda_{pq,qp}^{\alpha\beta,\alpha\beta}.$$

Dado que estamos considerando la proyección de espín en el eje z máximo $M_s = S = \frac{N^\alpha - N^\beta}{2}$, podemos plantear dos sistemas de ecuaciones:

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = S(S+1) + N^\beta + - \sum_p n_p^\alpha n_p^\beta - 2 \sum_{pq} \lambda_{pq,qp}^{\alpha\beta,\alpha\beta}.$$

Para conservar el espín haremos cero todo lo que es diferente a $S(S+1)$. Por un lado, garantizamos la conservación del espín $\langle \hat{S}^2 \rangle = S(S+1)$, y por el otro se lleva a cabo la restricción del cumulante.

$$N^\beta - \sum_p n_p^\alpha n_p^\beta - \sum_{pq} \lambda_{pq,qp}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = 0.$$

Como $\sum_p n_p^\beta = N^\beta$ y haciendo álgebra simple obtenemos:

$$2 \sum_q \lambda_{pq,qp}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = n_p^\beta - n_p^\alpha n_p^\beta. \quad (5.20)$$

Anteriormente habíamos considerado que $n_p^\alpha > n_p^\beta$, por lo tanto:

$$n_p^\alpha = n_p + m_p, \quad n_p^\beta = n_p, \quad (5.21)$$

donde n_p es la ocupación de los pares electrónicos apareados, y m_p toma en cuenta las ocupaciones de los electrones desapareados. Usando la aproximación del cumulante

antiparalelo (5.12) y la regla de suma (5.20) obtenemos para los elementos diagonales

$$\Delta_{pp}^{\alpha\beta} = n_p (m_p + n_p) \quad \Pi_{pp} = n_p. \quad (5.22)$$

Mientras las matrices cumplan con las restricciones (5.22) se garantiza que se está cumpliendo con la simetría del espín total para cualquier multiplicidad.

5.4. Electrones Desapareados en un Esquema de Pares.

De acuerdo con la aproximación de pares usada para el PNOF5 y PNOF7, (4.56) N_P es el número de pares electrónicos y N_U el número de electrones desapareados que ocupan un único espín orbital natural. En este contexto, el espacio de orbitales puede dividirse en dos subespacios:

$$\Omega = \Omega_P \oplus \Omega_U \quad (5.23)$$

donde Ω_P es el conjunto de orbitales espaciales que están doblemente ocupados, mientras Ω_U contiene únicamente orbitales con ocupación uno; el subespacio Ω_P está compuesto por $N_P/2$ subespacios mutuamente disjuntos:

$$\Omega_P = \bigoplus_{g=1}^{N_P/2} \Omega_g, \quad \Omega_g \in \Omega_P. \quad (5.24)$$

Como se discutió anteriormente, cada subespacio Ω_g contiene un par de electrones apareados a través de un orbital g por debajo de $N_P/2$, y N_g orbitales por encima de este.

Si consideramos la restricción que implica el esquema de apareamiento (4.56) y el espín restringido, las reglas de suma pueden reescribirse de la siguiente manera:

$$\sum_{p \in \Omega_P} n_p = \sum_{g=1}^{N_P/2} \sum_{p \in \Omega_g} n_p = N_P/2, \quad (5.25)$$

donde N_g es un número dado de orbitales que corresponde al tamaño de la base. El subespacio Ω_U está compuesto por N_U subespacios y análogamente corresponde al

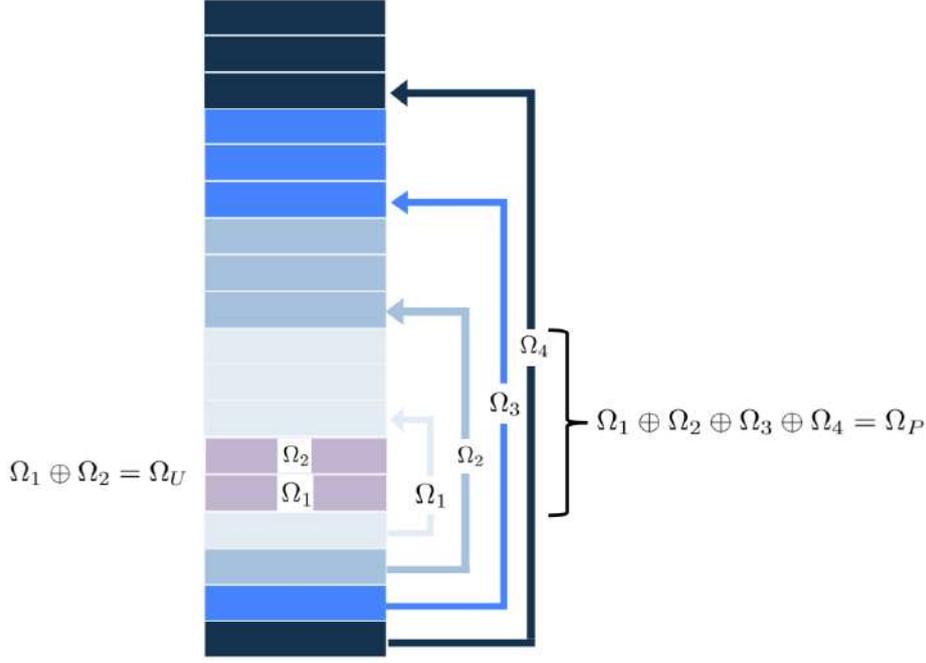


Figura 5.4.1: Esquema de electrones desapareados en el esquema de pares

subespacio de electrones desapareados:

$$\Omega_U = \bigoplus_{f=N_P/2+1}^{N_\Omega} \Omega_f, \quad \Omega_f \in \Omega_U, \quad (5.26)$$

El subespacio Ω_U contiene únicamente un orbital entre $N_P/2$ y N_Ω donde $N_\Omega = N_P/2 + N_U$. Tomando en cuenta la expresión (5.21) y (5.26), la regla de suma considerando los subespacios de electrones desapareados es la siguiente:

$$\sum_{p \in \Omega_U} m_p = N_U = 2S \quad (5.27)$$

El esquema de electrones desapareados en un esquema de pares puede visualizarse en la figura 5.4.1 en la que se tienen 8 pares electrónicos apareados y dos electrones desapareados. Cada par por debajo del nivel de Fermi está apareado con 3 orbitales por encima de este de tal manera que cada subespacio cumple con la regla de suma (4.56); también, por construcción; los electrones desapareados cumplen con la regla de suma (5.27).

Como se mencionó al principio del capítulo, únicamente se considera la máxima multiplicidad del espín; por lo tanto, para cada elemento $m_p = 1$ esta restricción es

bastante severa, ya que en mecánica cuántica, al tener electrones despareados, un estado de alta multiplicidad está formado por una combinación lineal adaptada por espín. Así, entre más aumente la multiplicidad mas pobre será la descripción. En la siguiente sección se demostrará que considerando la restricción y teniendo en cuenta únicamente la multiplicidad más elevada, los electrones despareados no participan en la correlación.

5.5. Expresión de la Energía para Sistemas de Espín No Compensado.

En la aproximación restringida se divide el conjunto de números de ocupación en $\{n_p^\alpha\}$ y $\{n_p^\beta\}$, mientras que los orbitales naturales están restringidos a un mismo conjunto. Utilizando esta consideración en la expresión general de la energía que corresponde a los PNOFs, la ecuación (4.34), obtenemos:

$$E = \sum_p (n_p^\alpha + n_p^\beta) h_{pp} + \frac{1}{2} \sum_{pq} [(n_q^\alpha + n_q^\beta) (n_p^\alpha + n_p^\beta)] J_{pq} - \frac{1}{2} \sum_{pq} [n_q^\alpha n_p^\alpha + n_q^\beta n_p^\beta] K_{pq} + \sum_{pqrs} (\tilde{\Lambda}_{pq,rs}) \langle rs|pq \rangle \quad (5.28)$$

El arreglo $\tilde{\Lambda}_{pq,rs}$ corresponde al cumulante sin espín:

$$\tilde{\Lambda}_{pq,rs} = \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} + \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} + \Lambda_{pq,rs}^{2\beta\beta,\beta\beta} + \Lambda_{pq,rs}^{2\beta\alpha,\beta\alpha}$$

Los tres primeros términos de la ecuación (5.28) corresponden a Hartree Fock de capa abierta y el último, el cumulante, contiene tanto la correlación estática como dinámica. Si sustituimos la aproximación del cumulante dadas por las ecuaciones (5.11) y (5.12) en la expresión de la energía (5.28), obtenemos una expresión que ahora está en términos de las matrices Δ y Π :

$$E = \sum_p (n_p^\alpha + n_p^\beta) h_{pp} + \sum_{pr} \Pi_{pr} L_{rp} + \frac{1}{2} \sum_{pq} [(n_q^\alpha + n_q^\beta) (n_p^\alpha + n_p^\beta) - \tilde{\Delta}_{pq}] J_{pq} - \frac{1}{2} \sum_{pq} [(n_q^\alpha n_p^\alpha + n_q^\beta n_p^\beta) - (\Delta_{pq}^{\alpha\alpha} + \Delta_{pq}^{\beta\beta})] K_{pq} \quad (5.29)$$

5.5 Expresión de la Energía para Sistemas de Espín No Compensado.

donde $\tilde{\Delta}_{pq}$ denota la matriz de densidad sin espín.

$$\tilde{\Delta}_{pq} = \Delta_{pq}^{\alpha\alpha} + \Delta_{pq}^{\alpha\beta} + \Delta_{pq}^{\beta\beta} + \Delta_{pq}^{\beta\alpha}$$

La expresión de la energía (5.29) es general para todos los PNOFs de espín polarizado. En esta ecuación, L_{rp} es la integral de inversión de tiempo, y ésta correlaciona electrones con diferentes coordenadas de espín, por lo tanto, no contribuye a la correlación de los electrones desapareados. Hasta este punto, está claro que los electrones polarizados no participan en la correlación electrónica ya que las matrices $\Delta[n_p]$ y $\Pi[n_p]$ únicamente dependen de los números de ocupación para electrones apareados. Si utilizamos la restricción propuesta para los números de ocupación (5.21) y consideramos que $m_p = 1$ en la expresión de la energía (5.29), podemos escribir:

$$\begin{aligned} E &= E_{cl} + E_{PU} + E_U \\ E_{cl} &= 2 \sum_p n_p h_{pp} + \sum_{pq} (n_p n_q - \Delta_{pq}) (2J_{pq} - K_{pq}) + \sum_{pq} \Pi_{pq} L_{pq} \\ E_{PU} &= \sum_{pq} n_q (2J_{pq} - K_{pq}) \\ E_U &= \sum_p h_{pp} + \frac{1}{2} \sum_{pq} (J_{pq} - K_{pq}). \end{aligned} \quad (5.30)$$

Así, la energía está compuesta por tres componentes; el primer término E_{cl} corresponde a la energía general de los PNOF de espín compensado, el segundo término E_{PU} corresponde a la interacción entre electrones apareados y desapareados, y el último término E_U contiene la energía cinética y el potencial núcleo electrón de los electrones desapareados, así como a la interacción entre electrones desapareados.

Por último, la forma más simple de satisfacer las condiciones impuestas al cumulante de dos partículas, es a través de las formas explícitas de las matrices $\Delta[n_p]$ y $\Pi[n_p]$ que corresponden al PNOF5 (4.58), considerar el estado de multiplicidad más alto $M_s = S$ y que las ocupaciones están fijas a uno $m_p = 1$. Esta condición es una buena aproximación para un estado doblete, ya que existen únicamente dos configuraciones adaptadas por espín, pero es más restrictiva para multiplicidades más altas, ya que es necesario incluir diferentes configuraciones con la misma multiplicidad. En

consecuencia, este modelo para multiplicidades mayores a doblete subestima la energía, pues para los orbitales que ocupan los electrones desapareados no está permitido, por construcción, que contribuyan a la correlación electrónica.

Introduciendo los modelos de $\Delta[n_p]$ y $\Pi[n_p]$ (4.58) en la expresión de la energía (5.30) y haciendo un poco de álgebra, podemos escribir

$$E^{pnofi} = E_{cl}^{pnofi} + E_{PU} + E_U$$

donde

$$E_{PU} = \sum_{p \in \Omega_U, q \in \Omega_P} n_q (2J_{pq} - K_{pq})$$

y

$$E_U = \sum_{p \in \Omega_U} h_{pp} + \frac{1}{2} \sum_{p, q \in \Omega_U} (J_{pq} - K_{pq}) \quad (5.31)$$

El primer término E_{cl}^{pnofi} corresponde a (4.59) ó (4.60) si es PNOF5 ó PNOF7, respectivamente;¹ en el segundo y tercer término podemos ver de forma más clara que $n_p^\alpha = 1$, $n_p^\beta = 0$, $\forall p \in \Omega_U$. Las Solución a esta expresión se lleva a cabo optimizando el funcional de la energía (5.31) con respecto a los orbitales naturales y números de ocupación. Este proceso se discute a detalle en el siguiente capítulo.

5.6. PNOF7s y NOF-MP2 para multipletes.

Vale la pena señalar que PNOF7 describe la correlación intrapar estática completa más no la intrapar dinámica. Para recuperar la correlación electrónica dinámica faltante se introdujo un método global de referencia única para la correlación electrónica. Se toma como referencia el determinante de Slater formado con los orbitales naturales de un NOF aproximado.⁶⁹ En este enfoque, llamado orbital natural funcional segundo orden Møller-Plesset (NOF-MP2), la energía total de un sistema de N -electrones está dada por

$$E = \tilde{E}_{HF} + E^{corr} = \tilde{E}_{HF} + E^{dyn} + E^{sta} \quad (5.32)$$

donde \tilde{E}_{HF} es la energía Hartree Fock obtenida con los orbitales naturales; la energía dinámica (E^{dyn}) se obtiene de una teoría de perturbación MP2 modificada y la energía estática (E^{sta}) se obtiene a partir de la componente estática de la aproximación NOF

utilizada.

La evaluación de la energía requiere de la formulación de multiplete de espín del método NOF-MP2. En este último, la energía total esta dada por la ecuación (5.32), donde los orbitales naturales de PNOF7 se utilizan como estimación en el cálculo de MP2. Cabe señalar que esta versión estática de PNOF7^{69,94} evita que los números de ocupación y los orbitales naturales experimenten una correlación electrónica falsa en los dominios de correlación dinámica característicos de las regiones de equilibrio molecular.⁹⁵

Consideramos que N_U electrones individuales determinan el espín S del sistema y el resto de los electrones ($N_P = N - N_U$) están apareados, de modo que todos los espines correspondientes a N_P proporcionan un espín cero. Luego, para el estado mixto de mayor multiplicidad $2S + 1 = N_U + 1, S = N_U/2$. Para el conjunto de estados puros $\{|SM_s\rangle\}$, tenemos que

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \frac{1}{N_U + 1} \sum_{M_s=-N_U/2}^{N_U/2} M_s = 0. \quad (5.33)$$

Se puede adoptar la teoría de espín restringido aunque el espín total del sistema no sea cero. En consecuencia, se puede usar un sólo conjunto de orbitales para los espines α y β . Todos los orbitales espaciales estarán doblemente ocupados en el conjunto, de modo que las ocupaciones de α y β son iguales.

Suponiendo que los orbitales son reales, la ecuaciones (4.58), junto con $\Phi_p = 2n_p(1 - n_p)$, da como resultado la siguiente expresión para la energía de PNOF7s para multipletes:

$$E^{PNOF7s} = \sum_{g=1}^{N_P/2} E_g + \sum_{g=N_P/2+1}^{N_\Omega} H_{gg} + \sum_{f \neq g}^{N_\Omega} E_{fg} \quad (5.34)$$

donde

$$E_g = 2 \sum_{p \in \Omega_g} n_p H_{pp} + \sum_{q, p \in \Omega_g} \Pi_{qp} K_{pq}, \quad \Omega_g \in \Omega_P \quad (5.35)$$

En el último término de (5.34), E_{fg} correlaciona el movimiento de los electrones con espines paralelos y opuestos que pertenecen a diferentes subespacios ($\Omega_f \neq \Omega_g$):

$$E_{fg} = \sum_{p \in \Omega_f} \sum_{q \in \Omega_g} [n_q n_p (2J_{pq} - K_{pq}) - \Phi_q \Phi_p K_{pq}] \quad (5.36)$$

5 Funcional de Orbitales Naturales de Espín Polarizado.

PNOF7s proporciona los orbitales naturales necesarios para evaluar la energía de referencia \tilde{E}_{HF} en (5.32), a saber,

$$\tilde{E}_{HF} = 2 \sum_{g=1}^{N_\Omega} H_{gg} + \sum_{f,g=1}^{N_\Omega} (2J_{fg} - K_{fg}) - \sum_{g=\frac{N_P}{2}+1}^{N_\Omega} \frac{J_{gg}}{4}. \quad (5.37)$$

En la ecuación (5.37), el último término elimina la contribución $\alpha\beta$ a la energía de los orbitales ocupados individualmente ya que en cada estado puro $|SM_s\rangle$ del conjunto no existe tal interacción. Por lo tanto, el hamiltoniano de orden cero para el MP2 modificado se construye a partir de un operador de Fock de capa cerrada que contiene una matriz de densidad de HF con orbitales doblemente ocupados ($2n_g = 2$) e individualmente ocupados ($2n_g = 1$).

E^{sta} en (5.32) es la suma de las energías de correlación estática intraespacial e interespacial:

$$E^{sta} = \sum_{g=1}^{N_P/2} \sum_{q \neq p} \sqrt{\Lambda_q \Lambda_p} \Pi_{qp} K_{pq} - \sum_{f \neq g}^{N_\Omega} \sum_{p \in \Omega_f} \sum_{q \in \Omega_g} \Phi_q \Phi_p K_{pq} \quad (5.38)$$

donde $\Lambda_p = 1 - |1 - 2n_p|$ es la correlación intraespacial estática en cada orbital como función de su ocupación. Nótese que Λ_p vale cero para orbitales vacíos u ocupado, y uno, si el orbital está ocupado a la mitad.

E^{dyn} se obtiene de la corrección de segundo orden $E^{(2)}$ del método MP2. La función de onda de primer orden es una combinación lineal de todas las configuraciones doblemente excitadas, considerando un electrón con espín α o β en Ω_U . La correlación dinámica toma la forma

$$E^{dyn} = \sum_{g,f=1}^{N_\Omega} \sum_{p,q > N_\Omega}^{N_B} A_g A_f \langle gf | pq \rangle [2T_{pq}^{gf} - T_{pq}^{fg}] \quad (5.39)$$

donde

$$A_g = \begin{cases} 1, & 1 \leq g \leq N_P/2 \\ \frac{1}{2}, & N_P/2 < g \leq N_\Omega \end{cases} \quad (5.40)$$

N_B es el número de funciones de base. Las amplitudes T_{pq}^{fg} se obtienen resolviendo las ecuaciones modificadas para los residuos de MP2.⁹⁵ Para evitar el doble conteo de la correlación de electrones, la cantidad de correlación dinámica en cada orbital p es

definido por las funciones C_p de su ocupación, es decir:

$$\begin{aligned} C_p^{tra} &= \begin{cases} 1 - 4(1 - n_p)^2 & p \leq N_\Omega \\ 1 - 4n_p^2 & p > N_\Omega \end{cases} \\ C_p^{ter} &= \begin{cases} 1 & p \leq N_\Omega \\ 1 - 4(1 - n_p)n_p & p > N_\Omega \end{cases} \end{aligned} \quad (5.41)$$

donde C_p se divide en intraespacio (C_p^{tra}) e interespacio (C_p^{ter}). De acuerdo con (5.41), los orbitales ocupados y vacíos producen una contribución máxima a la correlación dinámica, mientras que los orbitales con medias ocupaciones no aportan nada. Vale la pena señalar que C_p^{ter} no se considera si el orbital está por debajo de N_Ω . Los elementos fuera de la diagonal modificados de la matriz de Fock ($\tilde{\mathcal{F}}$) se definen como

$$\tilde{\mathcal{F}}_{pq} = \begin{cases} C_p^{tra} C_q^{tra} \mathcal{F}_{pq}, & p, q \in \Omega_g \\ C_p^{ter} C_q^{ter} \mathcal{F}_{pq}, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5.42)$$

Las integrales bielectrónicas modificadas son:

$$\widetilde{\langle pq | rt \rangle} = \begin{cases} C_p^{tra} C_q^{tra} C_r^{tra} C_t^{tra} \langle pq | rt \rangle, & p, q, r, t \in \Omega_g \\ C_p^{ter} C_q^{ter} C_r^{ter} C_t^{ter} \langle pq | rt \rangle, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5.43)$$

donde el índice del subespacio es $g = 1, \dots, N_\Omega$. Esto lleva a la siguiente ecuación lineal para los residuos de MP2 modificados:

$$\widetilde{\langle ab | ij \rangle} + (\mathcal{F}_{aa} + \mathcal{F}_{bb} - \mathcal{F}_{ii} - \mathcal{F}_{jj}) T_{ab}^{ij} + \quad (5.44)$$

$$\sum_{c \neq a} \tilde{\mathcal{F}}_{ac} T_{cb}^{ij} + \sum_{c \neq b} T_{ac}^{ij} \tilde{\mathcal{F}}_{cb} - \sum_{k \neq i} \tilde{\mathcal{F}}_{ik} T_{ab}^{kj} - \sum_{k \neq j} T_{ab}^{ik} \tilde{\mathcal{F}}_{kj} = 0;$$

donde i, j, k se refieren a los orbitales naturales fuertemente ocupados, que son orbitales por debajo del nivel de Fermi, y a, b, c son orbitales naturales por encima del nivel de Fermi que se denominan débilmente ocupados. Cabe señalar que en este paso los elementos diagonales de la matriz de Fock (\mathcal{F}) no se modifican. Al resolver este sistema lineal de ecuaciones, se obtienen las amplitudes T_{pq}^{fg} , y después de sustituirlas en (5.39) se obtiene E^{dyn} .

6 Implementación y Análisis Numérico de los PNOFs.

6.1. Alternativa al Dilema del Potencial Efectivo.

En el capítulo 3 se discutió el dilema que existe al llevar a cabo la optimización de los orbitales naturales, y también se mencionó el intento por parte de Pernal por obtener el potencial efectivo $\hat{\mathcal{W}}$, así como sus inconsistencias al presentar singularidades. Como respuesta, Piris⁹⁶ plantea resolver de forma diferente este problema; en lugar de abordar un potencial $\hat{\mathcal{W}}$ generalizado como lo que plantea Pernal, lo hace a través de la hermiticidad de la matriz $\lambda_{ji} = \lambda_{ij}^*$ asociada a la condición de ortonormalidad.

A grandes rasgos se plantea el siguiente método: para un número de ocupación fijo, se tienen que encontrar los espín orbitales naturales y posteriormente el multiplicador de Lagrange λ_{ji} que resuelva la ecuación (3.73). Para lograr lo anterior se usa la hermiticidad de la matriz Lagrangiana, que puede desarrollarse utilizando la ecuación (3.71) e introduciendo la expresión general de la energía, ecuación (4.2), obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{\delta \mathcal{L} [\gamma^1]}{\delta \varphi_i(x)} = n_i \varphi_i^*(x) \hat{h} + \frac{\delta V_{ee} [\gamma^1]}{\delta \varphi_i(x)} - \sum_j \varphi_j^*(x) \lambda_{ji} = 0. \quad (6.1)$$

Considerando la condición de ortogonalidad (3.68), multiplicando la ecuación (6.1) por $\varphi_j(x)$ e integrando, obtenemos los siguientes elementos de la matriz Lagrangiana:

$$n_i h_{ji} + \int \frac{\delta V_{ee} [\gamma^1]}{\delta \varphi_i(x)} \varphi_j(x) dx = \lambda_{ji}; \quad (6.2)$$

esta matriz debe ser hermiteana, por lo tanto, podemos escribir la siguiente identidad

$$\begin{aligned} \lambda_{ji} - \lambda_{ij}^* &= (n_i - n_j) h_{ji} + \int \frac{\delta V_{ee}[\gamma^1]}{\delta \varphi_i^*(x)} \varphi_j^*(x) \\ &\quad - \int \frac{\delta V_{ee}[\gamma^1]}{\delta \varphi_j(x)} \varphi_i(x) = 0. \end{aligned} \quad (6.3)$$

De esta manera puede eliminarse el multiplicador de Lagrange asociado a la ortonormalidad como variable de este problema, y utilizar la ecuación (6.3) junto con la ortonormalidad, como un sistema de ecuaciones simultáneas donde se buscan los espín orbitales naturales. A pesar de las simplificaciones, resolver este sistema de ecuaciones es complicado ya que este tipo de ecuaciones son no lineales y los métodos convencionales convergen lentamente.

Otra forma de abordar este problema consiste en escribir los elementos fuera de la diagonal del potencial efectivo $\hat{\mathcal{W}}$ utilizando la identidad (6.3) junto con la función de escalón unitario de Heaviside $\Xi(i - j)$, para así poder generar la parte triangular inferior y superior de la forma matricial del potencial efectivo $\hat{\mathcal{W}}$. Vamos a representar la matriz completa mediante \mathbb{W} mientras que los elementos fuera de la diagonal se escriben:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{ji} &= \Xi(i - j) \left[(n_i - n_j) h_{ji} + \int \frac{\delta V_{ee}[\gamma^1]}{\delta \varphi_i^*(x)} \varphi_j^*(x) - \int \frac{\delta V_{ee}[\gamma^1]}{\delta \varphi_j(x)} \varphi_i(x) \right] \\ + \Xi(j - i) &\left[(n_j - n_i) h_{ji} + \int \frac{\delta V_{ee}[\gamma^1]}{\delta \varphi_j(x)} \varphi_i(x) - \int \frac{\delta V_{ee}[\gamma^1]}{\delta \varphi_i^*(x)} \varphi_j^*(x) \right]. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Si la matriz resultante del producto de dos matrices hermitianas continua siendo hermitiana entonces dicho producto conmuta; teniendo esto en cuenta y considerando que es necesario conocer el potencial efectivo debemos de verificar la conmutación entre la matriz \mathbb{W} con la MDR1.²⁸ De acuerdo a la ecuación (6.3), \mathcal{W}_{ji} se hace cero en los extremos, y consecuentemente, se puede establecer la conmutación

$$[\mathbb{W}, \gamma^1] = 0. \quad (6.5)$$

De esta manera, simultáneamente \mathbb{W} y γ^1 se pueden llevar a una forma diagonal. Por lo tanto, los orbitales naturales φ_i que resuelvan la ecuación (6.3), lo deben hacer a través de una digonalización iterativa de una matriz \mathbb{W} . Una ventaja de esta metodo-

logía es que las condiciones de ortonormalidad están implícitas en este procedimiento. Desafortunadamente, se desconocen los elementos diagonales \mathcal{W}_{ii} , y por esta razón esta matriz no está etiquetada como un Fockiano.

Para resolver este problema, será necesario hacerlo a través de la diagonalización iterativa de la matriz \mathbb{W} empleando el principio de Aufbau para los elementos diagonales. Estos elementos diagonales se buscarán de forma iterativa, en donde se utilizan los valores de la iteración previa. Esto trae consigo, que, dependiendo de la referencia inicial de los elementos diagonales, se obtendrán diferentes matrices \mathbb{W} .

En este trabajo estamos interesados en conocer los orbitales naturales óptimos para la propuesta de los funcionales PNOF5 y PNOF7 de espín polarizado (5.31). Para esto, es necesario construir multiplicadores de Lagrange λ_{ji} , lo cual se logra tomando derivadas funcionales de la energía respecto a los orbitales naturales reales (3.70) y complejos (3.71); posteriormente, multiplicamos por φ_i e integramos. Por motivos de simplicidad mostramos únicamente la parte real λ_{ki} usando el PNOF5:

$$\lambda_{ki} = \varphi_k^*(r) \left[2n_i \hat{h}_i(r) + n_i \sum_{q \in \Omega_P} n_q \left(2\hat{J}_q(r) - \hat{K}_q(r) \right) + \sqrt{n_i} \sum_{q \in \Omega_P} \sqrt{n_q} \hat{K}_q(r) + n_i \sum_{q \in \Omega_U} \left(\hat{J}_q(r) - \frac{1}{2} \hat{K}_q(r) \right) \hat{h}_i(r) + \sum_{q \in \Omega_U} \left(2\hat{J}_q(r) - \hat{K}_q(r) \right) \right] \varphi_i(r) ; \quad (6.6)$$

los tres primeros términos corresponden a los orbitales de espín compensado y los últimos corresponden a los orbitales de espín no compensado; los operadores $\hat{J}_q(r)$ y $\hat{K}_q(r)$ son Coulómbicos y de intercambio, respectivamente, mientras que $\hat{h}_i(r)$ son los operadores de un cuerpo, los cuales se escriben como

$$\begin{aligned} \hat{h}_i(r) &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{1}{|r_A - r|} \\ \hat{J}_q(r) &= \int \frac{\varphi_q(r') \varphi_q^*(r')}{|r - r'|} dr' \\ \hat{K}_q(r) &= \int \frac{\varphi_q(r') \hat{P}_{r,r'} \varphi_q^*(r')}{|r - r'|} dr' \end{aligned}$$

En la última ecuación, $\hat{P}_{r,r'}$ es un operador que permuta coordenadas. Para construir la matriz \mathbb{W} debemos sustituir el multiplicador de Lagrange λ_{ki} (6.6) en (6.4), para así obtener los elementos no diagonales de la matriz \mathbb{W} . Para el primer paso de la iteración

se construye la matriz \mathbb{W} introduciendo los elementos diagonales \mathcal{W}_{ii} , que se ordenan mediante el principio de Aufbau; estos se obtienen mediante un tratamiento previo, se diagonaliza la matriz \mathbb{W} y se obtienen unos nuevos \mathcal{W}_{ii} , con los cuales se construye de nuevo \mathbb{W} y así iterativamente. Los detalles de este algoritmo se discuten más adelante en este capítulo.

6.2. Optimización de los Números de Ocupación.

Para optimizar los números de ocupación se congelan los orbitales naturales, variando los números de ocupación sujetos a la restricción (6.8). De esta forma, los números de ocupación óptimos son aquellos que minimizan la energía. A través de la restricción (3.67) se pueden optimizar mediante la variación de la función auxiliar con respecto a las ocupaciones

$$\text{sen}(2\nu_i) \left[\mu - \frac{\partial E[\Gamma^1]}{\partial n_i} \right] = 0. \quad (6.7)$$

Este es un método costoso, ya que se tienen que introducir una restricción de desigualdad $[0,1]$ por cada variable ν_i , adicional a la restricción (3.67). Generalmente se utilizan métodos como *sequential quadratic programming* SQP⁹⁷ para resolver este tipo de problemas.

Una forma natural de prescindir de la ecuación (6.7) es a través del esquema de apareamiento ya que en este contexto conservamos el número de electrones por lo que no es necesario el multiplicador de Lagrange (3.67). El caso más simple es el apareamiento perfecto

$$n_p + n_{\tilde{p}} = 1 \quad (6.8)$$

donde para cada par electrónico asociado al número de ocupación n_p que esté por debajo del nivel de Fermi está apareado con la ocupación por encima del nivel de Fermi $n_{\tilde{p}}$ donde $\tilde{p} = N - p + 1$. Para que cada par n_p coincida con su complemento es necesario que $n_{\tilde{p}}$ cumpla con

$$n_{\tilde{p}} = 1 - n_p = h_p \quad (6.9)$$

siendo h_p el agujero de n_p . La relación (6.8) y la restricción de N representabilidad de los números de ocupación se puede lograr simultáneamente mediante la siguiente

identidad

$$n_p + h_p = \cos^2(\nu_i) + \sin^2(\nu_i) = 1. \quad (6.10)$$

Este esquema permite una minimización de la energía con respecto a las variables $\{\nu_i\}$ sin necesidad de una restricción, lo cual reduce el tiempo de cómputo.

Para ir más allá del apareamiento perfecto, las matrices $\Delta[n_p]$ y $\Pi[n_p]$ deben acoplar un par electrónico con ocupación n_p con un mayor número de orbitales por encima del nivel de Fermi, sin violar la restricción de apareamiento. Esto es posible gracias al teorema de Arai, el cual establece la ortogonalidad fuerte entre dos pares electrónicos o geminales que pertenezcan a subespacios Ω_g distintos, de tal forma que a cada subespacio le corresponda un conjunto de base, lo que implica que dos subespacios distintos son disjuntos

$$\Omega_g \cap \Omega_f = \emptyset. \quad (6.11)$$

En cada subespacio la suma de un par electrónico debe respetar

$$\sum_{p \in \Omega_g} n_p = 1, \quad (6.12)$$

donde la ocupación n_p para $p < F$ puede aparearse con los orbitales que pertenezcan al conjunto Ω_g donde cada elemento está por encima del nivel de Fermi.

La forma que empleamos para generalizar este esquema a sistemas con electrones desapareados es a través de la introducción del subespacio Ω_U , que está compuesto por N_U subespacios y, análogamente, corresponde al subespacio de electrones desapareados. Este esquema se describió en el capítulo anterior.

Habiendo definido el apareamiento mediante las expresiones (6.9) y (6.12), lo que resta es optimizar la energía con respecto a $\{\nu_i\}$ sin restricciones. Esto se hace mediante métodos de optimización no lineal. Dentro de los más populares está el método de gradientes conjugados no lineal y los métodos cuasi-Newton. De manera general, ambos métodos permiten obtener el mínimo de una función únicamente utilizando el gradiente $\partial E / \partial \nu_i$ pero no la matriz Hessiana ya que esta se genera iterativamente en el algoritmo; propiamente lo que se busca es el inverso del Hessiano. La optimización de la expresión de la energía del PNOF5 de espín polarizado se realiza mediante la siguiente regla de

la cadena:

$$\frac{\partial E}{\partial \nu_i} = \frac{\partial E}{\partial n_i} \frac{\partial n_i}{\partial \nu_i} \quad (6.13)$$

Recurriendo a la expresión de la energía (5.31) y la identidad (6.10) en (6.13) obtenemos la siguiente expresión para el gradiente

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \nu_i} = & 2h_{kk} + 2 \sum_f \sum_{p \in \Omega_P}^{N/2} ' n_p (2J_{pk} - K_{pk}) + \sum_{p \in \Omega_P} ' \frac{n_p}{\sqrt{n_p n_k}} L_{pq} \\ & + \sum_{p \in \Omega_U} ' (2J_{pk} - K_{pk}), \end{aligned} \quad (6.14)$$

Con esta última expresión y la de la energía (5.31) podemos alimentar algún método quasineuton para poder obtener la distribución óptima de los números de ocupación, sin restricciones, que corresponda a un mínimo de energía para cualquier sistema atómico ó molecular.

6.3. Diagonalización Iterativa.

Ya que está claro como vamos a obtener los elementos diagonales de la matriz \mathbb{W} (6.4) y teniendo la expresión analítica del gradiente de la energía con respecto a los números de ocupación utilizando el funcional PNOF5 de espín polarizado (6.14), ahora tenemos que incorporarlo al código *Donostia Natural Orbital Functional* DoNOF propuesto por Mario Piris.⁹⁶ Esta implementación la representamos mediante el diagrama de flujo de la figura (6.3).

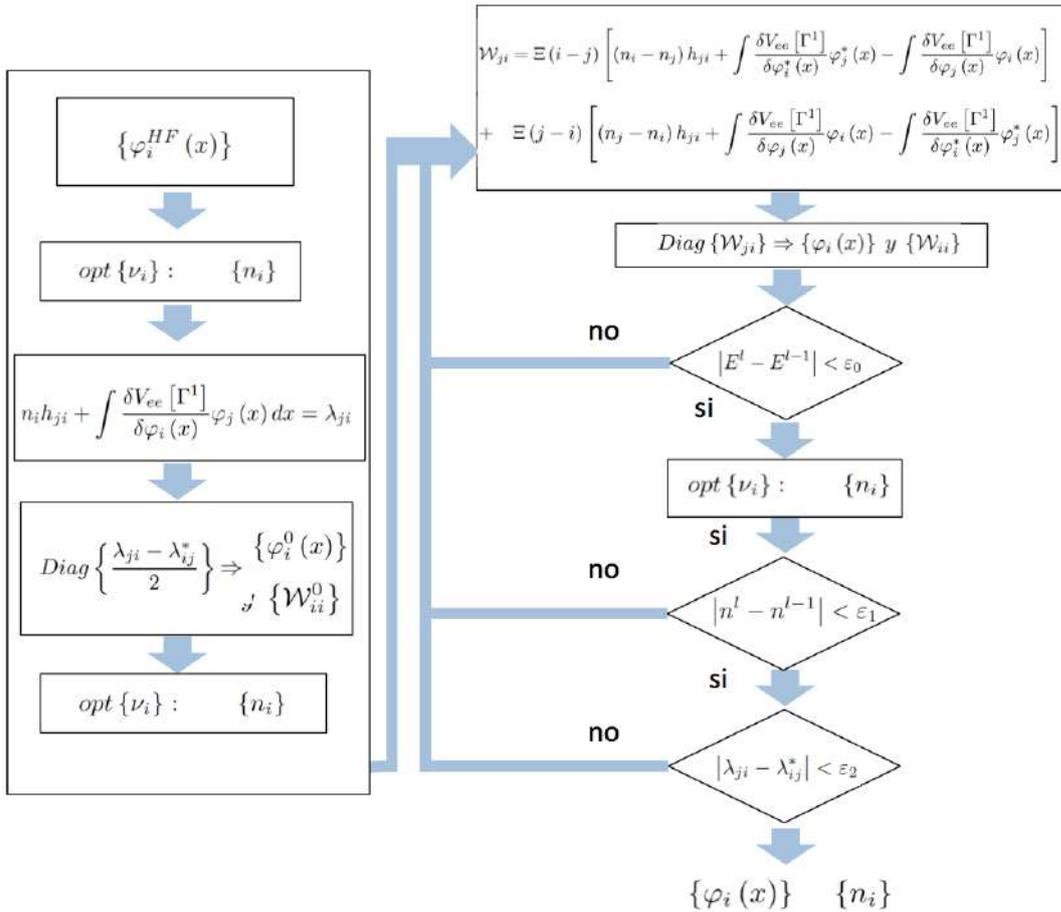


Figura 6.3.1: Diagrama de flujo del esquema de diagonalización iterativa implementado en el código DoNOF.

A continuación se describe el esquema autoconsistente del software DoNOF el cual consta de la siguiente secuencia de pasos:

1. El primer paso se divide en:
 - a) Se lleva a cabo un calculo Hartree Fock para generar un conjunto de orbitales $\{\varphi_i^{HF}\}$ que sirvan como punto de partida.
 - b) Se optimizan sin restricción las variables $\{\nu_i\}$ que están vinculadas a los números de ocupación $\{n_i\}$ utilizando los orbitales de $\{\varphi_i^{HF}\}$ como punto de partida para obtener un mínimo de energía utilizando el algoritmo quasi-Newton de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno de memoria limitada no restringido (L-BFGS) de la biblioteca NAG.
 - c) Con el nuevo conjunto de números de ocupación $\{n_i\}$ y los orbitales $\{\varphi_i^{HF}\}$ se construye la matriz Lagrangiana λ_{ki} definida en la ecuación (6.6).

d) Se diagonaliza la matriz autoadjunta

$$\frac{\lambda_{ki} + \lambda_{ik}^*}{2}$$

para obtener un conjunto de orbitales naturales iniciales $\{\varphi_i^0\}$ y los elementos diagonales de la matriz \mathcal{W}_{ii}^0 .

e) Se repite el paso (b) pero ahora con los $\{\varphi_i^0\}$ para obtener los números de ocupación iniciales $\{n_i^0\}$.

2. Con los números de ocupación $\{n_i^0\}$ y con los orbitales iniciales $\{\varphi_i^0\}$ formamos la matriz \mathbb{W} en la ecuación (6.4).

3. Se diagonaliza \mathbb{W} para obtener $\{\varphi_i\}$ y \mathcal{W}_{ii}^0 .

4. Se lleva evalúa el valor absoluto de las diferencias de energía con los orbitales después de la diagonalización $\{\varphi_i\}$ menos la energía formada con los orbitales antes del paso anterior $\{\varphi_{i-1}\}$. Si esta diferencia es mayor a un criterio de convergencia ε_0 se regresa al paso 2. , de lo contrario sigue al siguiente paso

$$|E^i - E^{i-1}| < \varepsilon_0$$

Para lograr la convergencia, los elementos fuera de la diagonal de la matriz \mathbb{W} deben ser pequeños y del mismo orden de magnitud para mantener el principio de Aufbau. Para esto, se establece un parámetro de escalamiento.

5. Si la diferencia de energías es menor al criterio de convergencia, se utilizan los orbitales resultantes $\{\varphi_i\}$ para determinar los números de ocupaciones a través de la optimización de $\{\nu_i\}$.

6. Se determina si la diferencia entre los números de ocupación obtenidos en el paso 5 menos los obtenidos en el paso anterior son mayores a un criterio de convergencia ε_1 :

$$|n^i - n^{i-1}| < \varepsilon_1$$

Si el procedimiento no ha convergido regresa al paso 2 utilizando los orbitales obtenidos en la iteración anterior

7. Si se ha alcanzado la convergencia de los $\{\varphi_i\}$ y $\{n_i\}$, se verifica la convergencia del proceso autoconsistente a través de la hermiticidad de la matriz λ

$$|\lambda_{ki} - \lambda_{ik}^*| < \varepsilon_2$$

8. Si la convergencia del paso 7 se ha alcanzado ahora tenemos $\{\varphi_i\}$ y $\{n_i\}$ óptimos del problema.

Mediante la diagonalización iterativa se han podido calcular propiedades de una gran diversidad de moléculas, desde dímeros de metales de transición hasta fulerenos, lo cual nos indica que el desempeño del código es bastante favorable. Sin embargo, los cuellos de botella que exhibe DoNOF inciden bastante en la eficiencia del código, principalmente cuando las ocupaciones son muy pequeñas. Por otra parte, el no tener los elementos diagonales de la matriz \mathbb{W} también representa un obstáculo para resolver numéricamente el problema.

6.4. Cuellos de Botella en DoNOF.

En el diagrama de flujo de la diagonalización iterativa (6.3), cada condicional de los pasos 4, 5 y 7, implica los criterios de convergencia, y al no cumplirse nos lleva de nuevo a los pasos 2 y 3, donde se forma la matriz \mathbb{W} con los nuevos números de ocupación naturales u orbitales naturales donde deben llevarse a cabo integrales para obtener los nuevos valores de los operadores de uno y dos cuerpos. Consecuentemente, tanto la integración como la diagonalización se repiten en cada iteración, lo que nos sugiere que las integrales son uno de los principales cuellos de botella y por tanto es una de las operaciones que hace la diagonalización iterativa menos eficiente. Otro cuello de botella, que afecta en menor medida la eficiencia del código; esta relacionado con la optimización de los números de ocupación, ya que al usar una base muy grande y consecuentemente aparear un orbital por debajo del nivel de Fermi con bastantes más orbitales por encima, genera números de ocupación cercanos a cero. Si consideramos que estamos llevando a cabo un método quasi Newton para hacer la optimización de números de ocupación pequeños, esta metodología tarda bastante en converger, debido a que el Hessiano es aproximado.

Regresando a las integrales, una forma bien conocida para calcular integrales mono y bielectónicas, es llevando a cabo una expansión en orbitales gaussianas propuesto primeramente por Boys⁹⁸, ya que este podía explotar el teorema del producto de gaussianas y, de esta manera, integrales de 4 centros se reducen a una suma finita de integrales de dos centros y en un último paso a una suma finita de integrales de un centro. Otra supuesta ventaja se relaciona con la desaparición de la singularidad en la diagonal en el hiperespacio de 6 dimensiones.

Una clara desventaja de usar los orbitales gaussianos es que estos están asociados a un potencial cuadrático, lo cual no concuerda con la física de la interacción entre electrones. Una evidencia de esto es que estos orbitales no cumplen con la condición de cúspide, es decir, cuando dos electrones están muy cercanos entre si, la energía diverge al infinito. Sin embargo, antes de que se popularizara el uso de las gaussianas, Slater⁷ propuso una forma de los orbitales asociada a un potencial Coulómbico, el cual cumple con la condición de cúspide y, por lo tanto, cumple con la física correcta. Uno de los inconvenientes del uso de los orbitales tipo Slater(o hidrogenoides) es que no puede deshacerse de la singularidad cuando se integra.

Tomando en cuenta lo anterior, como un primer paso decidimos construir un paquete de integrales utilizando cuadraturas, para después paralelizarlas en esquemas de muchos cores como son CUDA y OpenMP, con el fin de acelerar el tiempo de ejecución de las integrales. Para entender lo anterior debemos comenzar definiendo que es una cuadratura.

La integración numérica por una cuadratura es un método de integración donde se aproxima el valor de una integral definida. La elección más popular es una regla de cuadratura que usa un conjunto finito de puntos evaluados para una función dada $f(x)$:

$$\int_a^b f(x)dx = \sum_{i=1}^{\infty} w_i f(x_i). \quad (6.15)$$

La integral se evalúa en un intervalo cerrado $[a, b]$, los x_1, x_2, \dots, x_n son nodos o abscisas en el intervalo de integración y w_1, w_2, \dots, w_n son los pesos asociados a cada nodo. Dependiendo de la elección de los pesos y las abscisas, se obtienen formulas de integración más exactas. Una de las cuadraturas más simples se construye localizando las abscisas sin algún espaciado en particular, y posteriormente resolviendo $n + 1$ ecuaciones para

obtener los pesos correspondientes. Por tanto, la principal idea de la cuadratura es arreglar las abscisas y los pesos con el fin de integrar exactamente una clase de integrales que se obtienen por polinomios multiplicados por una función de peso $W(x)$ ⁹⁹⁻¹⁰¹,

$$\int_a^b W(x)f(x)dx = \sum_{i=1}^n w_i p_i(x_i), \quad (6.16)$$

donde $p_1(x), p_2(x), \dots, p_n(x)$ son algún tipo de polinomios ortogonales de grado $2n - 1$ o menor. En este trabajo estamos interesados en usar la cuadratura de Gauss Kronrod, pero antes de eso es importante discutir algunas propiedades generales de la cuadratura de Gauss Chebyshev.⁹⁹ En este caso, los polinomios son ortogonales en el intervalo $[-1, 1]$ y $W(x) = (1 - x^2)^{-\frac{1}{2}}$. Estos polinomios se obtiene por la siguiente relación de recurrencia

$$\begin{aligned} T_0(x) &= 1, \\ T_1(x) &= x, \\ T_{n+1}(x) &= 2xT_n(x) - T_{n-1}(x). \end{aligned} \quad (6.17)$$

La forma más simple de obtener los pesos es mediante la fórmula

$$w_i = -\frac{\pi}{T_{n+1}(x_i)T'_n(x_i)}, \quad (6.18)$$

donde $T'_n(x_i)$ es la derivada del polinomio ortogonal evaluada en x_i , la cual es muy simple de obtener en su forma trigonométrica.

El procedimiento práctico para calcular la integral (6.16) mediante una formula de cuadratura, comienza por generar los polinomios de Chebyshev usando la relación de recurrencia de tres puntos (6.17), seguido por la determinación de los ceros del polinomio de Gauss Chebyshev, usualmente calculado mediante el método de Newton, y finalmente calculando los pesos asociados usando la ecuación (6.18)¹⁰².

Las cuadraturas no adaptativas como Gauss Chebyshev, no son suficientemente precisas cuando la integral es altamente oscilante;¹⁰³ en este caso, métodos adaptativos deterministas son la elección para lidiar con esta complejidad. En el método adaptativo, la malla o grid se refina en aquellos intervalos donde el error es mayor. Una de las cuadraturas adaptativas más exitosas es la de Gauss-Kronrod.¹⁰⁴ En este método, los pesos y abscisas se escogen para maximizar la exactitud, debido a que existen $3n + 1$ variables, los algoritmos buscan secuencias óptimas de reglas, cada una reutilizando

todas las abscisas de su predecesor. La cuadratura de Gauss Kronrod viene dada por

$$\int_a^b f(x) dx = \sum_{i=1}^n w_i f(x_i) + \sum_{i=1}^{n+1} v_i f(\xi_i), \quad (6.19)$$

donde x_i y w_i son los nodos y pesos de Gauss, respectivamente, mientras que las nuevas abscisas ξ_i y pesos v_i son de la cuadratura Gauss Kronrod, los cuales son escogidos para maximizar la exactitud al menos de $2n + 1$. Kronrod evalúa (6.19) para $n > 40$ asegurando que ξ_i se mantenga en el intervalo $[1, -1]$. Las abscisas ξ_i son raíces del polinomio de Kronrod K_{n+1} que se evalúa por medio de la relación de recurrencia,¹⁰⁵ mientras que los pesos w_i y v_i se obtienen resolviendo un sistema lineal, con el fin de obtener la mayor exactitud (6.19). Desafortunadamente, el método propuesto por Kronrod para obtener las coeficientes de K_{n+1} requiere una ecuación que no se comporta bien.¹⁰⁶ En este sentido, Patterson propone una expansión de K_{n+1} en términos de los polinomios de Legendre $P_n(x)$.¹⁰⁷ La desventaja de este método es que no aplica cuando se usan $N = 1, 9, 17, 22, 27, 35, 36, 37,$ y 40 puntos. Para sobreponer los límites establecidos por Patterson, Piessens y Branders¹⁰⁵ proponen una expansión del polinomio de Kronrod $K_{n+1}(x)$ en términos de los ya mencionados polinomios de Chebyshev para funciones pares e impares. Usando esta expansión y condiciones de ortogonalidad se obtienen los pesos de manera explícita:

$$w_i = \frac{C_N}{2P'_N(x_i)K_{n+1}(x_i)} + \frac{2}{(N+1)(N+2)[P_{N+1}(x_i)]^2}, \quad (6.20)$$

$$v_i = \frac{N+2}{2(N+1)[P_{N+1}(\xi_i) - \xi_i P'_{N+1}(\xi_i)] K'_{n+1}(\xi_i)}. \quad (6.21)$$

El método de Piessens tiene la ventaja que es aplicable a cualquier caso, incluyendo números pares e impares de puntos en la malla, además, es mucho más económico. Consecuentemente, los tiempos de cómputo se reducen a la mitad comparándolo con el método de Patterson.

Uno de los objetivos de este trabajo es la aceleración y mejorar la precisión en la evaluación de integrales multidimensionales. Por la discusión anterior decidimos aumentar a 6 dimensiones el método de Piessens. Ahora se discutirá como se generaliza la metodología de una dimensión a d -dimensiones.

Consideremos la evaluación de una integral d dimensional en un hipervolumen Ω

mediante una cuadratura gaussiana aproximada de d dimensiones:¹⁰⁸

$$\int_{\Omega} W(\mathbf{X})f(\mathbf{X})d\mathbf{X} . \quad (6.22)$$

En esta ecuación, \mathbf{X} es un vector d -dimensional. En este caso necesitamos n^d puntos en la malla hiperdimensional. Como se mencionó con anterioridad, la evaluación de la integral multidimensional (6.22) requiere de un arreglo de pesos $W(\mathbf{X})$ de rango d que se obtiene mediante el producto directo de los vectores de pesos \mathbf{w}_i para cada dimensión, con lo cual se obtiene un tensor de pesos de rango d :

$$\mathbf{w}_i^j = \sum_{i=1}^n w_i, \quad W_i^{j,\dots,d} = \bigotimes_{j=1}^d \mathbf{w}_i^j . \quad (6.23)$$

La suma del vector de pesos va de 1 al número de puntos y el tensor de pesos cubre las d dimensiones. Ahora, la generación de nodos para la función n dimensional se hace construyendo un arreglo d dimensional de puntos evaluados por la función de prueba $f(\mathbf{X})$. En el caso de las abscisas, un arreglo de rango n de la función \mathbf{X} se construye con la evaluación de la función en cada uno de los puntos en la malla d dimensional:

$$\mathbf{x}_i^j = \sum_{i=1}^n x_i, \quad X_i^{j,\dots,d} = \bigotimes_{j=1}^d \mathbf{x}_i^j . \quad (6.24)$$

Una vez que el tensor \mathbf{X} está construido, el integrando se evalúa en este arreglo, y para calcular la integral d dimensional la contracción de los arreglos de orden d , $W(\mathbf{X})$ y $f(\mathbf{X})$ se lleva a cabo de la siguiente manera:

$$\int_{\Omega} W(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_{j,\dots,d} \sum_i \bigotimes_{j=1}^d \mathbf{w}_i^j * f(\bigotimes_{j=1}^d \mathbf{x}_i^j), \quad (6.25)$$

donde $*$ denota la contracción del tensor.

Dentro de las metodologías no aleatorias para calcular integrales multidimensionales^{108–112} hemos escogido la forma (6.22) para explorar la estructura del tensor d dimensional y mejorar la eficiencia de su evaluación en una programación en arquitecturas tipo procesadores gráficos (GPUs), sin perder precisión.

6.5. Paralelización de Cuadraturas en GPUs y OpenMP

El método propuesto en este trabajo tiene dos etapas principales. La primera calcula las abscisas de Gauss y Kronrod y los pesos; en la segunda parte, la integral en muchas dimensiones se evalúa multiplicando los pesos por la función evaluada en el dominio de las abscisas (6.25). La programación se muestra en el algoritmo (1).

Algorithm 1 Integración Multidimensional de la Cuadratura de Gauss Kronrod

Require: $F : \mathbb{R}^l \rightarrow \mathbb{R}$, Función de apuntador multidimensional. n , número de dimensiones. l , número de punto de evaluación.

Ensure: I, la evaluación integral de F .

- 1: W Crea un arreglo de longitud n .
 - 2: H Crea un arreglo de longitud n .
 - 3: $\text{Calcula_Gauss_Kronrod_nodos_y_Pesos}(W, H, n)$.
 - 4: $I = \text{Evalúa}(F, W, H, n)$.
 - 5: regresa I
-

Siguiendo a Ammar y Notaris,^{113,114} tenemos que la complejidad computacional del cálculo de los pesos es $O(n^3)$, donde $n/2$ es el número de puntos en una dimensión. Por tanto, la complejidad de la primera parte del algoritmo (1), línea 3, es $O(n^3)$. En la segunda parte del algoritmo, línea 4, tiene una complejidad de $O(n^d)$. Por lo tanto la complejidad del algoritmo es

$$O(n^k), \quad (6.26)$$

donde $k = 3$ para $1 \leq d \leq 3$ y $k = d$ para $d \geq 4$.

En la última década, las unidades de procesamiento con arquitecturas *multicore* y *manycore* se han vuelto populares. Las arquitecturas *multicore* están presentes en procesadores de propósito general y procesadores de dispositivos móviles.¹¹⁵ Arquitecturas *manycore* son principalmente usadas en unidades de aceleración gráfica (GPUs). Una de las motivaciones de usar estas arquitecturas es para economizar energía.

La programación paralela para arquitecturas *multicore* utilizaría preferentemente memoria compartida o estrategias de memoria distribuida a través de herramientas OpenMP o MPI. El desarrollo de programas para arquitectura de muchos núcleos como GPU utilizaría estrategias heterogéneas, a través de herramientas como OpenACC, CUDA u OpenCL.

Las estrategias para procesadores multicore y manycore, como las GPUs, son diferentes a las anteriores. En multicore es mejor usar paralelismo de grano grueso porque los subprocesos están controlados por los sistemas operativos y tienen un gran tiempo de carga para la creación. En las GPU es mejor usar paralelismo de grano fino, porque los hilos están controlados por el hardware de la GPU. Otro problema estratégico es el uso de la memoria, porque en los datos de múltiples núcleos están en la memoria principal y los hilos pueden usarse en un modelo compartido. En las GPU, los datos deben transferirse entre la memoria principal y la memoria de la GPU, y también debe considerarse que la memoria en las tarjetas GPU es limitada.

Las estrategias utilizadas en este trabajo estarán orientadas a la gestión de memoria compartida para la programación de subprocesos múltiples, la organización de la memoria y el envío de trabajos para obtener la máxima aceleración en las tarjetas GPU.

OpenMP funciona con subprocesos múltiples y memoria compartida. OpenMP tiene un gran rendimiento en arquitecturas multicore. Los subprocesos de OpenMP y su sistema de tiempo de ejecución se administran a nivel del sistema operativo. El diseño de OpenMP se basa en el paralelismo incremental,¹¹⁶ el cual comienza desde el programa secuencial, identificando regiones concurrentes del programa que son paralelizables y, finalmente, agregando cláusulas para paralelizar estas regiones concurrentes. Por lo tanto, utilizando la estrategia de paralelismo incremental y aplicando paralelismo de bucle, el código se vería como el código en la figura (6.5.1).

El uso de GPU con CUDA requiere considerar estrategias diferentes a las descritas anteriormente. La parte del algoritmo que se paralelizará en CUDA es la que se refiere al cálculo de la integral, línea 4 de la figura 1. La evaluación de las abscisas y los pesos permanece en la CPU, línea 3, siempre y cuando el algoritmo para calcular las abscisas y los pesos no sea adecuado para CUDA.

Para evaluar una integral dada en las tarjetas GPU, se deben enviar los vectores de abscisas y pesos. Estos vectores tienen un tamaño de $2m$, por m puntos, y son independientes de la dimensión. Esto significa que sólo se necesita una tarjeta GPU para esta operación. La estrategia de desenrollado de bucle se utiliza para un rendimiento eficiente del código que se ejecuta en la GPU. La idea principal de este desenrollado es transformar los bucles en una secuencia de instrucciones, expandiendo las instrucciones

```

1  |\begin{lstlisting}[language=C]
2      #pragma omp parallel for private(j,k,l,ii,wi,wj,wk) reduction(+:
      sum)
3      for(i=0;i<n;i++){
4          wi=w[i];
5          ii[0]=i;
6          for(j=0;j<n;j++){
7              wj=w[j];
8              ii[1]=j;
9              for (k=0; k<n; k++){
10                 wk=w[k];
11                 ii[2]=k;
12                 for(l=0; l<n; l++){
13                     ii[3]=l;
14                     sum += (*function)(x,ii,4)*wi*wj*wk*w[l];
15                 }
16             }
17         }
18     }

```

Figura 6.5.1: Pseudocódigo para la evaluación en OpenMP de una integral en 4 dimensiones.

en iteraciones y eliminando las instrucciones para el control del bucle. Esta técnica se utiliza para la implementación de CUDA. Considere el fragmento de código en la figura (6.5.2) para una integración tridimensional.

Este es el código secuencial para obtener la combinación del producto de los pesos. En CUDA podemos desenrollar esos bucles utilizando la indexación de hilos multidimensional incorporada. Después del desenrollamiento del bucle, el código se reescribe como se muestra en la figura (6.5.3).

Como se ve en la figura (6.5.3), el código del núcleo CUDA tiene sólo un bucle. Este bucle es necesario porque la indexación multidimensional en CUDA admite hasta tres

```

1  |
2  | for(i=0;i<n;i++){
3  |     wi=w[i];
4  |     for(j=0;j<n;j++){
5  |         wj=w[j];
6  |         for (k=0; k<n; k++){
7  |             wk=w[k];
8  |             for(l=0; l<n; l++){
9  |                 wi*wj*wk*w[l];
10 |             }
11 |         }
12 |     }
13 | }

```

Figura 6.5.2: Código secuencial con cuatro bucles anidados.

```

1 | int i = threadIdx.x+blockIdx.x*blockDim.x;
2 | int j = threadIdx.y+blockIdx.y*blockDim.y;
3 | int k = threadIdx.z+blockIdx.z*blockDim.z;
4 |
5 | wi=w[i];
6 | wj=w[j];
7 | wk=w[k];
8 | for(l=0; l<n; l++){
9 |     wi*wj*wk*w[l];
10| }

```

Figura 6.5.3: Kernel de CUDA con desenrollamiento.

dimensiones. Claramente, el código CUDA es mucho más simple que el secuencial y estamos aprovechando al máximo las capacidades de la GPU, y por lo tanto, podemos concluir que al usar esta técnica, la complejidad de la integración multidimensional se reduce de $O(n^4)$ en el código secuencial a $O(n)$ en el código CUDA.

6.6. Resultados.

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de esta parte del trabajo es diseñar un algoritmo paralelo eficiente para la evaluación numérica de integrales multidimensionales, considerando que el integrando puede ser una función altamente oscilatoria, teniendo al menos una precisión de siete dígitos para las dimensionalidades probadas.

Los cálculos que se reportan a continuación se realizaron en una computadora con las siguientes características:

- Processor: Intel Xeon X5675 @ 3.07GHz.
- GPU Card: NVIDIA TESLA C2070, 6GB memory,
- RAM: 24 GB.

Debe notarse que el objetivo principal de este trabajo es presentar las estrategias de paralelización en CPU en *multicore* y *manycore* en GPUs. Por lo tanto, los experimentos con tecnologías de GPU más recientes no afectarán las conclusiones de este trabajo.

Para los puntos de referencia, utilizamos las funciones reportadas en¹¹⁷. Cabe men-

cionar que ninguna de las integrales de estas funciones tiene una solución analítica.

$$f_1(x) = [\alpha + \cos^2(\sum_{i=1}^n x_i^2)]^{-2}, \text{ donde } \alpha = 0,1$$

$$f_2(x) = \cos(\prod_{i=1}^n \cos(2^{2^i} x_i))$$

$$f_3(x) = \sin(\prod_{i=1}^n i \cdot \arcsin(x_i)) \tag{6.27}$$

$$f_4(x) = \sin(\prod_{i=1}^n \arcsin(x_i))$$

$$f_5(x) = \frac{1}{2\beta} \sum_{i=1}^n \cos(\alpha x_i), \text{ donde } \alpha = 0,1 \text{ y} \\ \beta = -0,054402111088937$$

La integración de las funciones de referencia se realizó en un hipercubo d dimensional $[0, 1]^d$, con $d = 3, 4, 5, 6$, utilizando el método de Gauss Kronrod para comparar los resultados numéricos y algunos tiempos de ejecución con la implementación en serie C de CUHRE disponible en el paquete CUBA. Además, para probar la exactitud y precisión de la estrategia multidimensional propuesta en la ecuación (6.25), hemos calculado treinta veces cada función de referencia (6.27) para obtener el promedio ϵ por 16, 24, 32, 40, 48 y 56 puntos de malla utilizando las dimensiones 3, 4, 5 y 6.

De los resultados reportados en las Tablas 6.1 - 6.3 se puede ver que, de 3 a 5 dimensiones, sólo en algunos casos, los valores numéricos de las integrales varían en el rango de e-11 a e-12 comparando Secuencial, OMP y CUDA. En el caso de 6 dimensiones, reportadas en la Tabla 6.4, la función 1 tiene una discrepancia decimal e-8 entre el resultado secuencial y los proporcionados por los puntos 48 y 56. Estas variaciones pueden explicarse porque entre las cinco funciones probadas, $f_1(x)$ es la función con los valores más altos en el dominio de integración. También vale la pena enfatizar que de 16 a 32 puntos en $f_1(x)$ los valores de CUDA y OMP estaban más cerca que los secuenciales. De los resultados mostrados podemos concluir que la estrategia multidimensional propuesta es robusta y confiable.

A partir de las tablas 6.1- 6.4 podemos establecer la precisión de la metodología de integración adaptativa multidimensional. Teniendo en cuenta que la precisión de la cuadratura aumenta cuando aumenta la densidad de los puntos en la malla, se puede

3 Dimensiones						
Función 1	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	20.031721736465	20.031721870023	20.031721870017	20.031721870017	20.031721870018	20.031721870018
OMP ϵ	20.031721736465	20.031721870023	20.031721870017	20.031721870017	20.031721870018	20.031721870018
CUDA ϵ	20.031721736465	20.031721870023	20.031721870017	20.031721870017	20.031721870018	20.031721870017
Función 2	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.914666272064	0.935716602506	0.946563135810	0.930752836052	0.930826631401	0.930907702851
OMP ϵ	0.914666272064	0.935716602506	0.946563135810	0.930752836052	0.930826631401	0.930907702851
CUDA ϵ	0.914666272064	0.935716602506	0.946563135810	0.930752836052	0.930826631401	0.930907702851
Función 3	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.166531503029	0.166397157631	0.166349737017	0.166327687127	0.166315674659	0.166308417011
OMP ϵ	0.166531503029	0.166397157631	0.166349737017	0.166327687127	0.166315674659	0.166308417011
CUDA ϵ	0.166531503029	0.166397157631	0.166349737017	0.166327687127	0.166315674659	0.166308417011
Función 4	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.172298256075	0.172091642288	0.172018166202	0.171983864607	0.171965131000	0.171953793245
OMP ϵ	0.172298256075	0.172091642288	0.172018166202	0.171983864607	0.171965131000	0.171953793245
CUDA ϵ	0.172298256075	0.172091642288	0.172018166202	0.171983864607	0.171965131000	0.171953793245
Función 5	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.004439384536	0.004439384536	0.004439384536	0.004439384536	0.004439384536	0.004439384536
OMP ϵ	0.004439384536	0.004439384536	0.004439384536	0.004439384536	0.004439384536	0.004439384536
CUDA ϵ	0.004439384536	0.004439384536	0.004439384536	0.004439384536	0.004439384536	0.004439384536

Cuadro 6.1: Promedio ϵ de 30 integraciones utilizando $n = 3, 4, \dots, 15$ en 3 d evaluados secuencialmente (SEC), con Open MP (OMP) y con CUDA.

4 Dimensiones						
Función 1	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	27.068390657876	27.068390691095	27.068390691093	27.068390691091	27.068390691097	27.068390691090
OMP ϵ	27.068390657877	27.068390691094	27.068390691093	27.068390691093	27.068390691094	27.068390691094
CUDA ϵ	27.068390657877	27.068390691094	27.068390691093	27.068390691093	27.068390691094	27.068390691093
Función 2	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.950152938498	0.967773476378	0.971475253546	0.973346022963	0.969026463178	0.963093722526
OMP ϵ	0.950152938498	0.967773476378	0.971475253546	0.973346022963	0.969026463178	0.963093722526
CUDA ϵ	0.950152938498	0.967773476378	0.971475253546	0.973346022963	0.969026463178	0.963093722526
Función 3	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.090639667354	0.090512647798	0.090469816791	0.090450124846	0.090439446876	0.090433011054
OMP ϵ	0.090639667354	0.090512647798	0.090469816791	0.090450124846	0.090439446876	0.090433011054
CUDA ϵ	0.090639667354	0.090512647798	0.090469816791	0.090450124846	0.090439446876	0.090433011054
Función 4	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.100194207843	0.100037769467	0.099982054047	0.099956022741	0.099941798593	0.099933186941
OMP ϵ	0.100194207843	0.100037769467	0.099982054047	0.099956022741	0.099941798593	0.099933186941
CUDA ϵ	0.100194207843	0.100037769467	0.099982054047	0.099956022741	0.099941798593	0.099933186941
Función 5	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.005919179382	0.005919179382	0.005919179382	0.005919179382	0.005919179382	0.005919179382
OMP ϵ	0.005919179382	0.005919179382	0.005919179382	0.005919179382	0.005919179382	0.005919179382
CUDA ϵ	0.005919179382	0.005919179382	0.005919179382	0.005919179382	0.005919179382	0.005919179382

Cuadro 6.2: Promedio ϵ de 30 integraciones utilizando $n = 3, 4, \dots, 15$ en 4 d evaluados secuencialmente (SEC), con Open MP (OMP) y con CUDA.

determinar el error relativo σ_{rel} en un cierto número de puntos y una dimensión dada. Como ejemplo ilustrativo, de los resultados presentados en la tabla 6.3, podemos ver que la integración de $f_1(x)$ en 5 d calculada con 16 y 24 puntos tiene una variación en los últimos cuatro decimales, mientras que de 24 a 32, la variación está en los últimos dos decimales, y finalmente, de 32 a 56 puntos, los dos últimos decimales muestran una oscilación aleatoria. Por lo tanto, el error relativo σ_{rel} permanece fijo al aumentar

6 Implementación y Análisis Numérico de los PNOFs.

5 Dimensiones						
Función 1	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	27.632238592380	27.632238597842	27.632238597829	27.632238597809	27.632238597812	27.632238597856
OMP ϵ	27.632238592378	27.632238597842	27.632238597843	27.632238597848	27.632238597837	27.632238597836
CUDA ϵ	27.632238592378	27.632238597842	27.632238597842	27.632238597841	27.632238597842	27.632238597842
Función 2	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.969542433847	0.984129413061	0.988207229499	0.986497992586	0.983051626034	0.979649828684
OMP ϵ	0.969542433847	0.984129413061	0.988207229499	0.986497992586	0.983051626034	0.979649828684
CUDA ϵ	0.969542433847	0.984129413061	0.988207229499	0.986497992586	0.983051626033	0.979649828684
Función 3	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.048986989893	0.048894815323	0.048856807310	0.048837893688	0.048827370374	0.048820885886
OMP ϵ	0.048986989893	0.048894815323	0.048856807310	0.048837893689	0.048827370375	0.048820885889
CUDA ϵ	0.048986989893	0.048894815323	0.048856807310	0.048837893689	0.048827370375	0.048820885890
Función 4	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.058023837989	0.057912640782	0.057872995625	0.057854461699	0.057844330482	0.057838195181
OMP ϵ	0.058023837989	0.057912640782	0.057872995625	0.057854461699	0.057844330481	0.057838195181
CUDA ϵ	0.058023837989	0.057912640782	0.057872995625	0.057854461699	0.057844330481	0.057838195181
Función 5	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.007398974227	0.007398974227	0.007398974227	0.007398974227	0.007398974227	0.007398974227
OMP ϵ	0.007398974227	0.007398974227	0.007398974227	0.007398974227	0.007398974227	0.007398974227
CUDA ϵ	0.007398974227	0.007398974227	0.007398974227	0.007398974227	0.007398974227	0.007398974227

Cuadro 6.3: Promedio ϵ de 30 integraciones utilizando $n = 3, 4, \dots, 15$ en 5 d evaluados secuencialmente (SEC), con Open MP (OMP) y con CUDA.

6 Dimensiones						
Función 1	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	23.606559433014	23.606559435361	23.606559435154	23.606559435403	23.606559436515	23.606559437328
OMP ϵ	23.606559433018	23.606559435235	23.606559435234	23.606559435336	23.606559435186	23.606559434986
CUDA ϵ	23.606559433017	23.606559435237	23.606559435236	23.606559435236	23.606559435237	23.606559435237
Función 2	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.984668619330	0.990810618938	0.993479746683	0.994058905866	0.989969626487	0.990171077261
OMP ϵ	0.984668619330	0.990810618938	0.993479746683	0.994058905864	0.989969626482	0.990171077273
CUDA ϵ	0.984668619330	0.990810618938	0.993479746683	0.994058905865	0.989969626481	0.990171077272
Función 3	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.025855305652	0.025804800995	0.025784914766	0.025773720755	0.025766934820	0.025762617020
OMP ϵ	0.025855305652	0.025804800996	0.025784914773	0.025773720785	0.025766934921	0.025762617305
CUDA ϵ	0.025855305652	0.025804800996	0.025784914773	0.025773720788	0.025766934928	0.025762617328
Función 4	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.033495819545	0.033419861387	0.033392759826	0.033380084631	0.033373154092	0.033368956272
OMP ϵ	0.033495819545	0.033419861387	0.033392759826	0.033380084632	0.033373154093	0.033368956272
CUDA ϵ	0.033495819545	0.033419861387	0.033392759826	0.033380084632	0.033373154093	0.033368956272
Función 5	16	24	32	40	48	56
SEC ϵ	0.008878769073	0.008878769073	0.008878769073	0.008878769072	0.008878769073	0.008878769073
OMP ϵ	0.008878769073	0.008878769073	0.008878769073	0.008878769073	0.008878769073	0.008878769073
CUDA ϵ	0.008878769073	0.008878769073	0.008878769073	0.008878769073	0.008878769073	0.008878769073

Cuadro 6.4: Promedio ϵ de 30 integraciones utilizando $n = 3, 4, \dots, 15$ en 6 d evaluados secuencialmente (SEC), con Open MP (OMP) y con CUDA.

el número de puntos en la malla, y podemos usar este criterio para establecer dicho error. En este caso particular, el error relativo es e-12 correspondiente a 32 puntos en la malla. Usando este criterio podemos establecer que los errores relativos para las funciones probadas tienen la siguiente tendencia. El mayor valor de σ_{rel} corresponde a $f_2(x)$ seguido de $f_3(x)$ y $f_4(x)$, y los valores más precisos son los obtenidos para $f_1(x)$ y $f_5(x)$. De hecho, en el último caso, el valor de la integral es el mismo para

todos los puntos utilizados en la malla multidimensional. La precisión en el cálculo de las diferentes integrales está relacionada con la capacidad de la malla adaptativa para evaluar las regiones oscilatorias de los integrandos, lo que explica que la precisión máxima alcanzada en la integración de $f_2(x)$ se trata de e-2. Esta función es altamente oscilatoria y altamente asimétrica.

3 Dimensiones				
	CUHRE		Kronrod	
Función	integral	σ_{rel}	integral(56 puntos)	σ_{rel}
1	20.03172186	e-06	20.03172187001	e-12
2	0.930740275	e-07	0.930907702851	e-04
3	0.166288234	e-08	0.166308417011	e-05
4	0.171922151	e-08	0.171953793245	e-05
5	0.004439385	e-10	0.004439384536	e-12
4 Dimensiones				
	CUHRE		Kronrod	
Función	integral	σ_{rel}	integral(56 puntos)	σ_{rel}
1	27.06839191	e-05	27.068390691090	e-11
2	0.965374901	e-02	0.963093722526	e-02
3	0.090415197	e-05	0.090433011054	e-05
4	0.099909135	e-08	0.099933186941	e-04
5	0.005919179	e-09	0.005919179382	e-12
5 Dimensiones				
	CUHRE		Kronrod	
Función	integral	σ_{rel}	integral(56 puntos)	σ_{rel}
1	27.63237484	e-03	27.632238597856	e-10
2	0.978854949	e-02	0.979649828684	e-02
3	0.048802429	e-03	0.048820885886	e-05
4	0.057821067	e-06	0.057838195181	e-04
5	0.007398974	e-08	0.007398974227	e-12
6 Dimensiones				
	CUHRE		Kronrod	
Función	integral	σ_{rel}	integral(56 puntos)	σ_{rel}
1	23.60730077	e-01	23.606559437328	e-08
2	0.992661704	e-02	0.990171077261	e-02
3	0.025793956	e-02	0.025762617020	e-05
4	0.033358109	e-04	0.033368956272	e-04
5	0.008878769	e-08	0.008878769073	e-12

Cuadro 6.5: Precisión de los métodos de integración CHURE contra Kronrod

Se realizó un rendimiento más detallado de la precisión al comparar el error relativo de nuestra metodología con respecto al error relativo obtenido por la implementación en serie C de CUHRE disponible en el paquete CUBA y que se reporta en la tabla 6.5. Vale la pena mencionar que CURHE funciona a través de una subdivisión iterativa

del espacio abarcado por la malla hasta que alcanza un error relativo determinado por el usuario. Sin embargo, durante la experimentación, se observó que el error relativo alcanzado no siempre está dentro del umbral establecido por el usuario. En la tabla 6.5, se muestran los errores relativos obtenidos con CUHRE. Para la evaluación de integrales tridimensionales con las funciones de referencia $f_2(x)$, $f_3(x)$ y $f_4(x)$, CUHRE obtuvo el mayor valor de σ_{rel} , pero, por otro lado, la integración de las funciones $f_1(x)$ y $f_5(x)$ se realiza mejor por la cuadratura de Gauss Kronrod. En 4 dimensiones, CUHRE proporciona el error más bajo sólo en el caso de $f_4(x)$. En 5 dimensiones tenemos una situación similar a la dimensionalidad anterior, excepto que ahora el σ_{rel} más bajo se obtiene para la función 3 y el método de Gauss Kronrod. Finalmente, en 6 dimensiones, las funciones $f_1(x)$, $f_3(x)$ y $f_5(x)$ logran los errores más bajos, y $f_2(x)$ y $f_4(x)$ continúan siendo los mismos. También vale la pena notar que los errores relativos en las funciones $f_3(x)$ y $f_5(x)$ permanecen constantes al aumentar la dimensionalidad, lo cual es un excelente resultado si tratamos con integraciones en 6 dimensiones. Finalmente, es importante resaltar que se puede alcanzar la precisión máxima utilizando una menor cantidad de puntos que los fijados para el valor máximo (56 puntos).

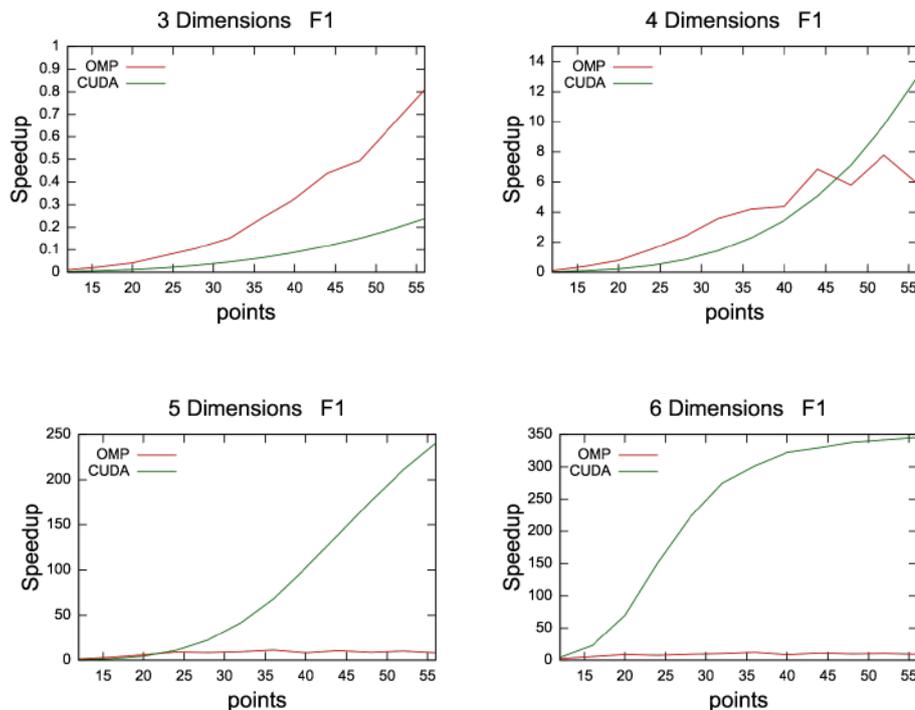


Figura 6.6.1: Aceleración de los métodos en paralelo versus el número de puntos en la malla para la integración de la **función 1** en 3, 4, 5, y 6 dimensiones.

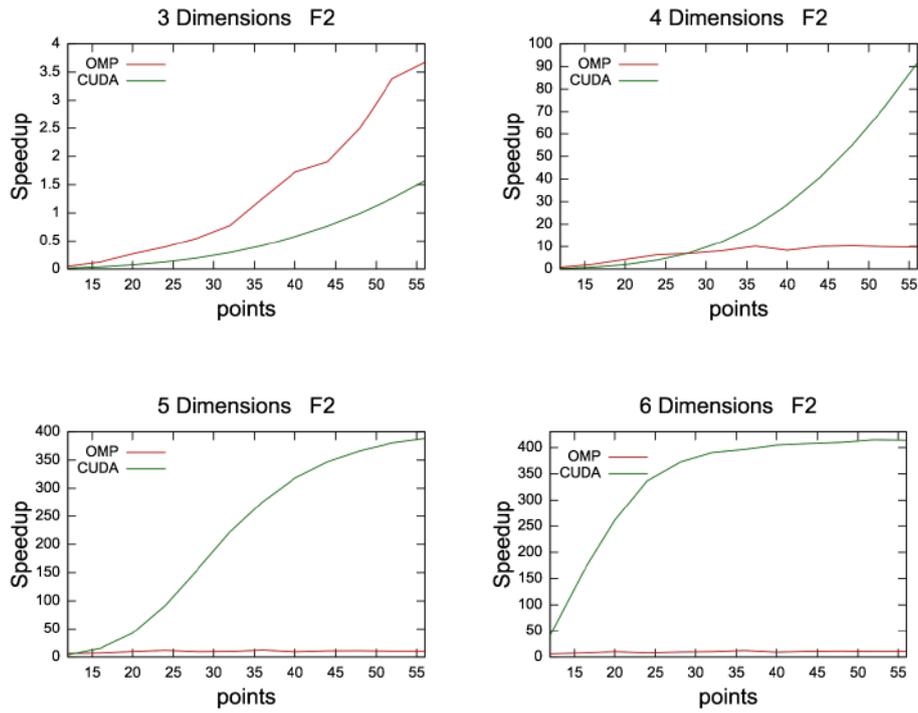


Figura 6.6.2: Aceleración de los métodos en paralelo versus el número de puntos en la malla para la integración de la **función 2** en 3, 4, 5, y 6 dimensiones.

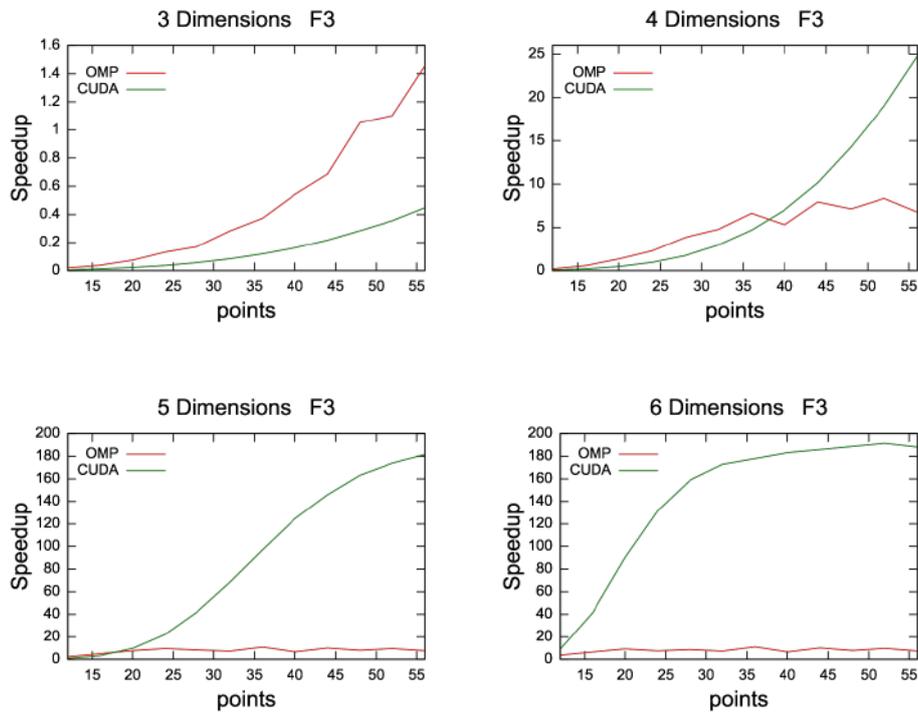


Figura 6.6.3: Aceleración de los métodos en paralelo versus el número de puntos en la malla para la integración de la **función 3** en 3, 4, 5, y 6 dimensiones.

6 Implementación y Análisis Numérico de los PNOFs.

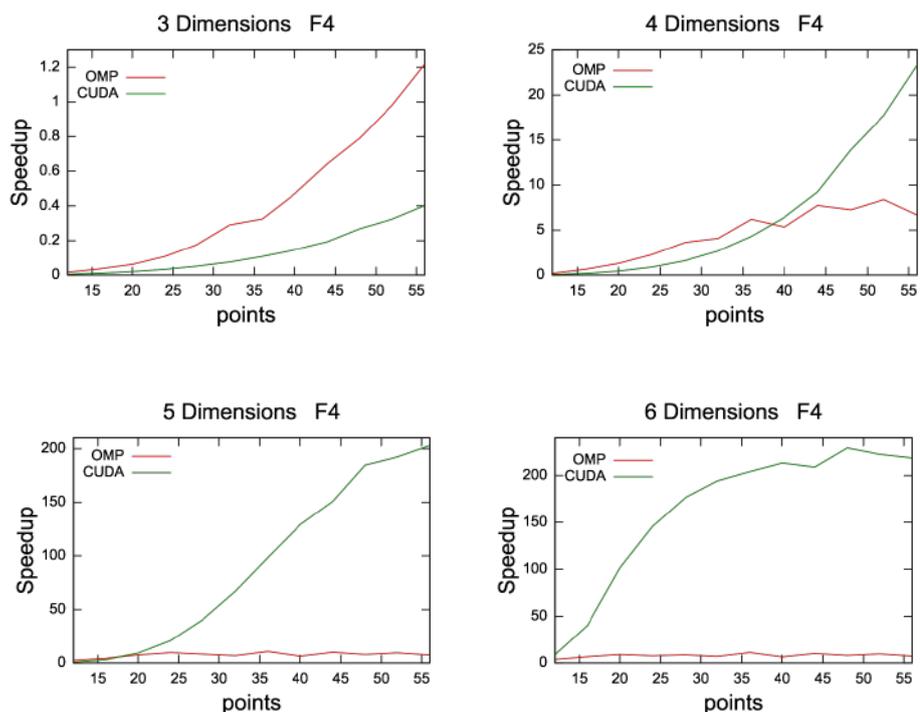


Figura 6.6.4: Aceleración de los métodos en paralelo versus el número de puntos en la malla para la integración de la **función 4** en 3, 4, 5, y 6 dimensiones.

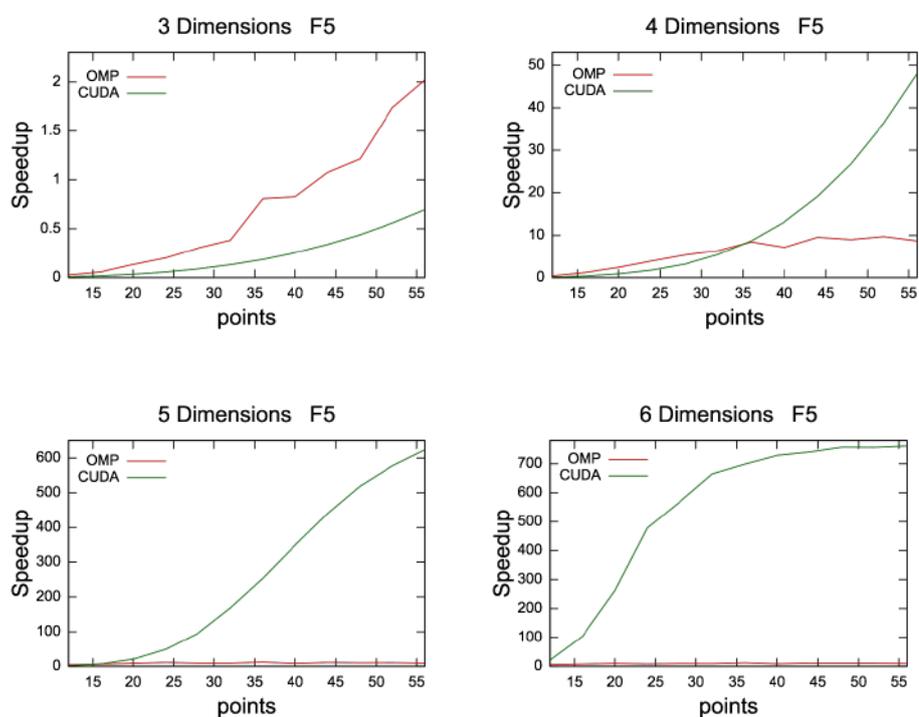


Figura 6.6.5: Aceleración de los métodos en paralelo versus el número de puntos en la malla para la integración de la **función 5** en 3, 4, 5, y 6 dimensiones.

Las aceleraciones obtenidas con CUDA y OMP para la integración multidimensional en las dimensiones 3, 4, 5 y 6 se muestran en las Figs. 6.6.1 hasta 6.6.5. En el contexto computacional, la aceleración es la variable adimensional definida como sigue:

$$\text{aceleración} = \frac{t_{\text{sec}}}{t_{\text{paralelo}}}, \quad (6.28)$$

donde t_{sec} es el tiempo de ejecución de la implementación secuencial y t_{paralelo} es el tiempo de ejecución ya sea de CUDA u OMP. El número de puntos por dimensión varía de 12 a 56, por lo que si especificamos 16 puntos en cuatro dimensiones, tenemos 16^4 puntos de malla.

La figura 6.6.1 muestra la aceleración correspondiente a las integraciones de la función 1. Para 3 dimensiones, la aceleración es menor a uno debido a la sobrecarga (*overhead*), que se discutirá más adelante. Para OMP de 4 dimensiones alcanza 8X mientras que CUDA alcanza 13X en 56 puntos; para OMP de 5 y 6 dimensiones permanece alrededor de 10X mientras que CUDA alcanza 250X y 350X, respectivamente. Para la función 2, las aceleraciones se muestran en la figura 6.6.2. En este caso, para 3 dimensiones, OMP logra una aceleración por encima de uno cuando usa más de 32 puntos, y CUDA muestra un 1.5X en el número máximo de puntos considerados. Para 4 dimensiones, CUDA alcanza un 95X para 56 puntos, y para 5 y 6 dimensiones OMP permanece por debajo de 10X mientras que CUDA alcanza una meseta en torno a 32 puntos con una aceleración de 400X. Las aceleraciones correspondientes a las funciones 3 y 4 se representan en las figuras 6.6.3 y 6.6.4, respectivamente. Ambas funciones tienen un comportamiento de aceleración muy similar, en donde para 4 dimensiones en CUDA obtiene un 25X y alcanza un 200X para 5 y 6 dimensiones. Las aceleraciones para las integraciones de la función 5 se muestran en la figura 6.6.5, donde se puede ver que en 3 dimensiones la aceleración de OMP es superior a CUDA; OMP alcanza 2X, mientras que la aceleración obtenida con CUDA es aproximadamente la mitad de la obtenida con OMP. Como se mencionó anteriormente, este resultado se espera porque en CUDA hay una sobrecarga producida por la transferencia de datos entre la memoria principal y la memoria de la GPU. Para 4 dimensiones, la aceleración de OMP es ligeramente mejor que la de CUDA hasta 36 puntos, y a partir de este momento, CUDA alcanza una aceleración de 50X mientras que OMP permanece prácticamente constante a un valor de 10X. En el caso de 5 dimensiones, sólo para un número muy pequeño de puntos, la aceleración

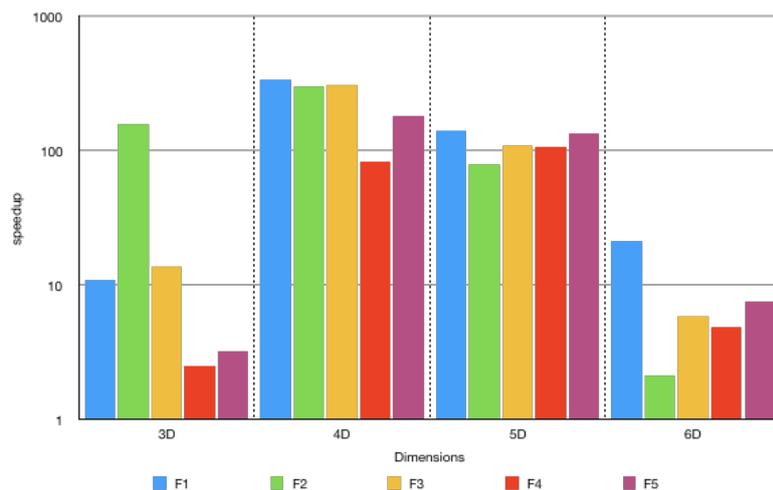


Figura 6.6.6: Comportamiento de la aceleración de las funciones (F1-F5) en CUDA y. CUHRE.

OMP fue mejor que la lograda con CUDA. Después de este punto, la aceleración de CUDA aumenta dramáticamente, alcanzando un valor de aproximadamente 600X, y OMP permanece casi constante a un valor de 10X. Finalmente, para 6 dimensiones hay una inflexión en la aceleración en aproximadamente 32 puntos, y para un mayor número de puntos, la aceleración CUDA llega a un valor asintótico de 750X, y nuevamente, la aceleración OMP permanece constante en aproximadamente 10X.

De la discusión anterior, está claro que el comportamiento de la aceleración depende de la función que se está integrado. Las funciones 3 y 4, cuyas aceleraciones son las más pequeñas, son funciones sinusoidales cuyo argumento son funciones seno inversas, y en consecuencia la evaluación del dominio es más desafiante. Mientras tanto, las funciones 1 y 2 son altamente oscilatorias, y la función 5 es la más suave, de acuerdo con el error relativo presentado en la Tabla 6.5.

Finalmente, en la figura 6.6.6 se muestra el rendimiento de la implementación de CUDA, en la tarjeta Tesla C2070, del algoritmo Gauss Kronrod con respecto a CUHRE. Las aceleraciones máximas que obtuvimos son 336X para la función 1 en 4 dimensiones, y la mínima es 2.3X para la función 2 en 6 dimensiones, con una aceleración muy similar para la función 4 en 3 dimensiones.

Ahora que tenemos por seguro que construimos una maquinaria de integración multidimensional eficiente en sistemas multicore el siguiente paso es llevar a cabo la integración de integrandos en 6 dimensiones con una singularidad en la diagonal, ya que estos corresponden a las interacciones bielectrónicas.

7 Aplicaciones.

7.1. Modelo de Hubbard

El modelo de Hubbard es un candidato ideal para el estudio de la correlación electrónica en física de estado sólido y química cuántica. El Hamiltoniano de Hubbard en una dimensión en segunda cuantización se escribe como¹¹⁸

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle \mu, \nu \rangle, \sigma} (\hat{a}_{\mu, \sigma}^\dagger \hat{a}_{\nu, \sigma} + \hat{a}_{\mu, \sigma} \hat{a}_{\nu, \sigma}^\dagger) + U \sum_{\mu} \hat{n}_{\mu, \alpha} \hat{n}_{\mu, \beta}, \quad (7.1)$$

donde los índices griegos μ y ν denotan los sitios del modelo, $\langle \mu, \nu \rangle$ señala las interacciones entre vecinos adyacentes, t representa la energía cinética a través de saltos entre diferentes sitios, U es el parámetro de interacción electrónica repulsiva que se lleva a cabo en un sitio dado y $\hat{n}_{\mu, \sigma} = \hat{a}_{\mu, \sigma}^\dagger \hat{a}_{\mu, \sigma}$, donde $\hat{a}_{\mu, \sigma}^\dagger$ ($\hat{a}_{\mu, \sigma}$) corresponden a los operadores fermiónicos de creación y aniquilación. Como se mencionó, el primer término es análogo a la energía cinética ya que permite el salto entre átomos, mientras que el segundo término corresponde a la energía potencial que emerge de la interacción en un sitio, pesado por el parámetro U .

Es sabido que la aproximación de Hartree Fock recupera la solución exacta del modelo de Hubbard en una dimensión si $U = 0$, donde este límite corresponde al modelo de enlace fuerte o *tight binding model*.⁷ En cambio, en el límite $U/t \rightarrow \infty$ el modelo es equivalente al modelo de espín 1/2 de Heisenberg.¹¹⁹ Recientemente se ha probado el modelo de Hubbard en una dimensión con algunos PNOFs de espín compensado,^{94,120,121} mostrando que el PNOF7 va de acuerdo a FCI en el caso de número par de sitios. De hecho, el objetivo de esta sección es estudiar diversas multiplicidades de espín para mostrar las ventajas y desventajas de las aproximaciones del PNOF5 y PNOF7 al caso espín polarizado.

En estructura electrónica hay una gran cantidad de multiplicidades. Por lo que un

7 Aplicaciones.

test completo debe incluir todas las multiplicidades que van desde singuletes hasta octetos, donde esta última multiplicidad corresponde al gadolinio. De aquí en adelante, estudiaremos el comportamiento del modelo de Hubbard en una dimensión para PNOF5 y PNOF7 de espín polarizado, empleando la relación U/t para cubrir todos los regímenes de correlación. El máximo número de sitios será 14. Los cálculos PNOF se llevaron a cabo en el código DoNOF desarrollado por Piris y colaboradores, ⁽⁹⁶⁾ mientras que los cálculos FCI se realizaron usando una versión modificada del código desarrollado por Knowles y Handy.^{122,123}

En las Figuras 7.1.1-7.1.3, mostramos las diferencias de energía obtenidas con PNOF5 y PNOF7 de espín polarizado con respecto a FCI variando U/t . En general, podemos observar que el error incrementa a un máximo en $U/t \approx 5$ y después decrece. En comparación con las pruebas que se hicieron para sistemas de espín compensado,^{94,120,121} los errores mostrados para sistemas de espín polarizado son mayores para todos los regímenes de correlación. Cabe mencionar que PNOF5 toma en cuenta toda la correlación intrapar, mientras que PNOF7 incluye correlación no dinámica entre pares. Esto explica que los errores respecto a FCI sean mayores en PNOF5 que en PNOF7.

El hecho de que la diferencia de energía entre la diagonalización exacta y el PNOF5 o 7 en la región $U/t \gg 1$ es diferente de cero se relaciona con la falta de correlación electrónica no dinámica. Incluso usando PNOF7, en nuestro modelo, únicamente toma en cuenta parte de esta correlación entre electrones de espines opuestos en cada subespacio orbital Ω_P , que es la correlación no dinámica de N_P electrones apareados. Como se puede ver de la ecuación (5.31), el término E_{PU} toma en cuenta interacciones tipo Hartree Fock por tanto, los NOFs aproximados no incluyen correlación entre electrones con espines opuestos en el subespacio Ω_U .

Por otro lado, ambos funcionales PNOF5 y PNOF7 subestiman la correlación dinámica interpar, lo cual es importante en regímenes de correlación medios y bajos, $U/t \approx 5$. Recientemente,^{69,95} Piris hizo una propuesta de un nuevo método que recupera la correlación dinámica faltante en sistemas de espín compensado a través de teoría de perturbaciones. Correlaciones de este tipo van más allá del objetivo de esta sección y serán probadas en sistemas diatómicos más adelante. Por lo tanto, nos enfocaremos en regiones donde la correlación dinámica es menos importante es decir para valores U/t grandes.

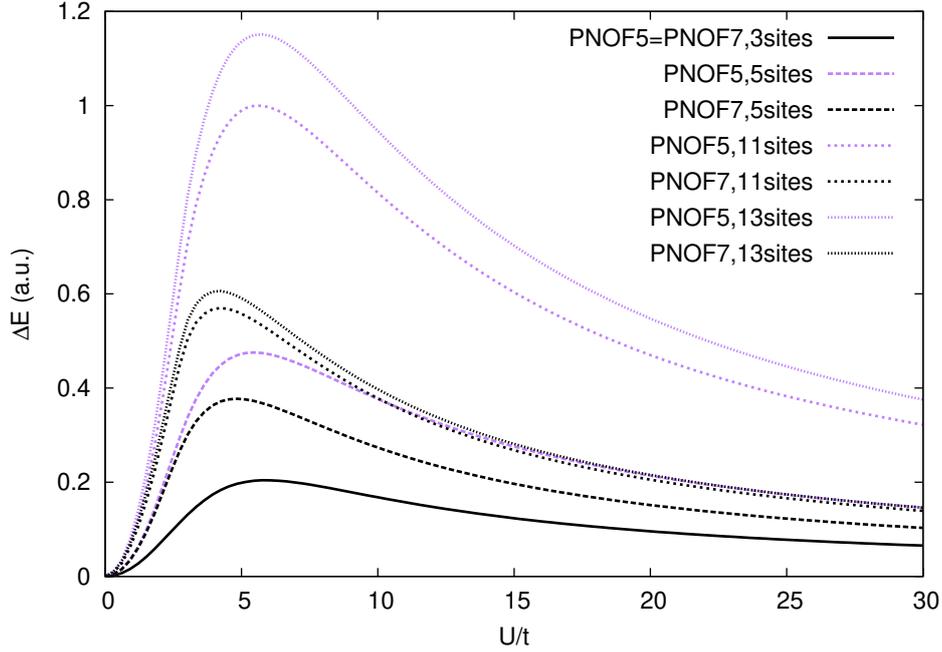


Figura 7.1.1: Diferencia de energía, $\Delta E = E^{pnoi} - E^{ED}$ ($i = 5, 7$), para el modelo de Hubbard 1D con diferente número de sitios y $S = 1/2$.

En la Figura 7.1.1, graficamos los resultados para sistemas con un número impar de sitios (3, 5, 11 y 13) y espín $S = 1/2$ ($N_U = 1$). Nótese que no hay diferencias entre PNOF5 y PNOF7 en el sistema de 3 sitios $S = 1/2$ por que únicamente hay un par electrónico con espines opuestos ($N_P = 2$). También notamos que los errores con respecto a FCI se incrementan a partir de 5 pares de electrones. La introducción del término interpar (4.60) toma en cuenta la interacción no dinámica interpar, lo cual convierte a este funcional en un modelo más robusto, consecuentemente disminuye el error absoluto con respecto a PNOF5.⁹⁴

En la Figura 7.1.2, se consideran los estados tripletes ($N_U = 2$) para sistemas con un número par de sitios. Vale la pena mencionar que para 4 sitios, los valores del PNOF5 y el PNOF7 de espín polarizado coinciden debido a que tienen únicamente un par con espines opuestos ($N_P = 2$). También observamos que la tendencia es similar a la que se obtiene para $S = 1/2$. De cualquier forma, los errores son mayores en el caso de $S = 1$, ya que hay dos electrones desapareados, los cuales no contribuyen a la correlación electrónica y por lo tanto los errores crecen para todos los sistemas con

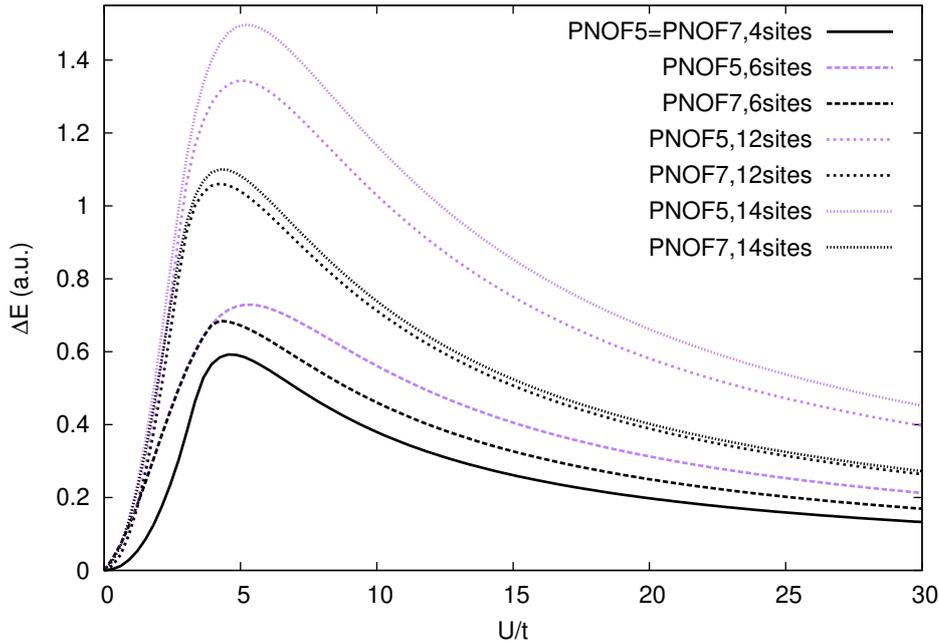


Figura 7.1.2: Diferencia de energía, $\Delta E = E^{pnofi} - E^{ED}$ ($i = 5, 7$), para el modelo de Hubbard 1D con diferente número de sitios y $S = 1$.

$S = 1$ con respecto a los sistemas con $S = 1/2$.

Desde otro punto de vista, las figuras 7.1.1 y 7.1.2 muestran el comportamiento de nuestra aproximación para un valor de N_U dado mientras cambia el valor del número de pares N_P . En ambas figuras observamos que las curvas se aproximan al incrementar el número de sitios para un valor dado de U/t , específicamente en la región de correlación altamente no dinámica. Consecuentemente, el error con respecto a los valores de FCI se estabiliza y tiende a un valor constante

También estamos interesados en el funcionamiento de nuestra aproximación para un número fijo N_P . Consecuentemente, decidimos analizar que efecto causa el aumentar el tamaño del sistema y la multiplicidad, simultáneamente. En la Figura 7.1.3 comenzamos con 11 sitios del modelo de Hubbard ($N_U = 7$, $S = 7/2$) con únicamente 2 pares de electrones ($N_P = 4$). Después, mantenemos fijo $N_P = 4$ y agregamos un sitio adicional y un electrón desapareado ($N_U = 8, 9, 10$, $S = 4, 9/2, 5$). Ni PNOF5, tampoco PNOF7 presentaron diferencias significativas para $U/t < 5$. En donde el régimen de la correlación no dinámica prevalece, PNOF7 funcionó mejor que PNOF5 como es esperado (ver Figura 7.1.3 para $U/t = 30$). Estos resultados indican que el error de ambos funcionales con respecto a FCI se estabiliza mediante la variación de la multiplicidad

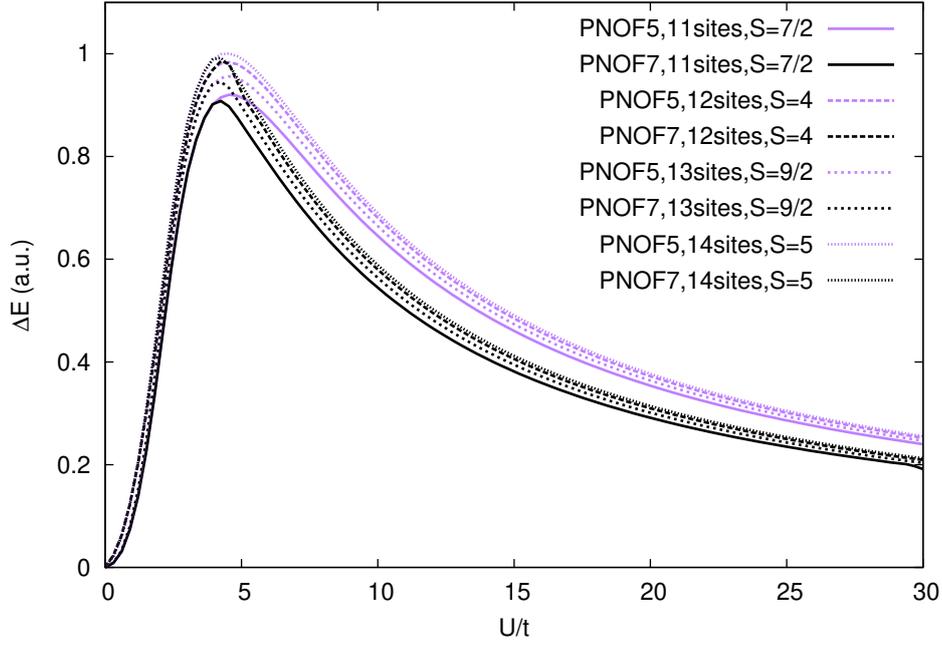


Figura 7.1.3: Diferencia de energía $\Delta E = E^{pnofi} - E^{ED}$ ($i = 5, 7$) para el modelo de Hubbard en 1 D con diferentes números de sitios y de espín.

del espín junto con el tamaño para un número dado de pares electrónicos.

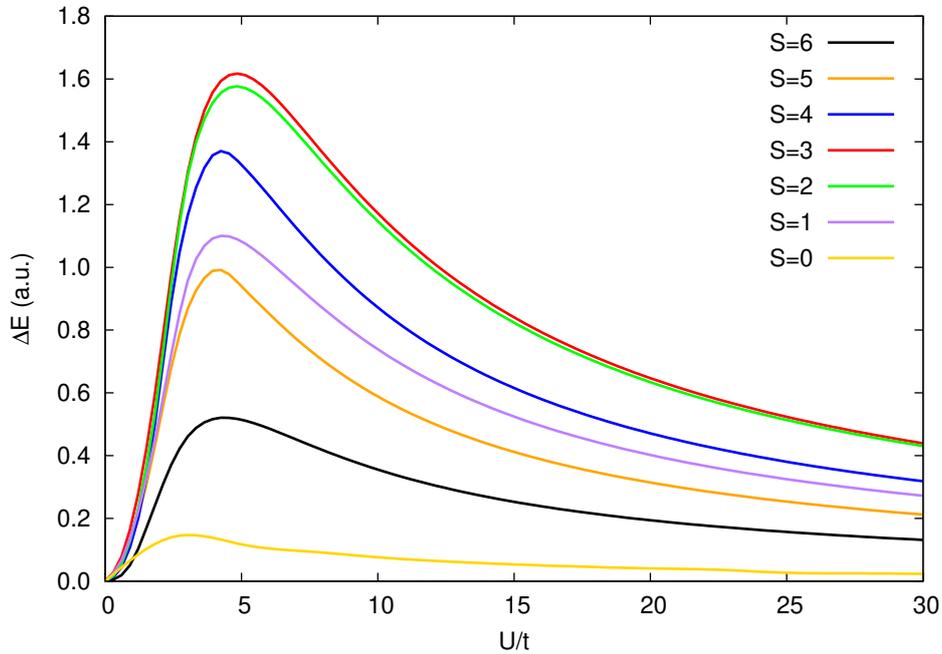


Figura 7.1.4: Diferencia de energía $\Delta E = E^{pnof7} - E^{ED}$ para el modelo de Hubbard en 1 D de 14 sitios y diferentes valores de espín.

En la Figura 7.1.4, se muestran los resultados con PNOF7 para diferentes multiplica-

dades y un número dado de electrones (Hubbard de 14 sitios). Los mejores resultados se obtienen para las multiplicidades más bajas y altas. Para $S = 0$, una buena cantidad de correlación electrónica se recupera mediante el PNOF7 para cualquier régimen de correlación. Para valores de espín más grandes, los componentes de la energía de Hartree Fock dominan para la polarización completa ($S = 7$) en donde la correlación viene dada por la integral de intercambio. Para esto último, el resultado exacto se reduce a la energía HF, la cual se recupera con nuestra aproximación. Para valores intermedios de espín, las interacciones relacionadas al componente de energía E_{PU} en la ecuación (5.31) deben mejorarse para reducir los errores relativamente grandes en (7.1.4).

7.2. Propiedades Espectroscópicas de Moléculas Diatómicas con los PNOFs.

Para probar los funcionales PNOF7s y NOF-MP2 utilizamos el conjunto de moléculas PH, NF, NH, NO, CS, AlF, ClF, BeO y CF, las cuales comparten en común que son diatómicas heteronucleares de los periodos II y III de la tabla periódica, y ya sea en el estado basal o en el primer estado excitado tienen electrones desapareados. Desde el punto de vista experimental, en su estado basal los sistemas de espín polarizado son radicales metaestables¹²⁴⁻¹³³ mientras que las diatómicas de espín compensado¹³⁴⁻¹³⁷ tienen propiedades termodinámicas y espectroscópicas únicas, lo cual las hace buenos candidatos para aplicaciones que van de fuentes remotas de plasma a química interestelar. Como se mencionó anteriormente, uno de los criterios principales para la selección de este conjunto de moléculas es que hay un cambio de multiplicidad al pasar del estado basal al excitado, por tanto podemos calcular estas moléculas usando PNOF7s y NOF-MP2 para estados multipletes.^{1,138} La información respecto a su multiplicidad se discute más adelante. Desde una perspectiva teórica, este conjunto de moléculas presenta carácter multireferencial causado por la ocupación parcial de estados energéticos quasidegenerados, por tanto, metodologías como HF y DFAs difícilmente describen este tipo de moléculas.

Las constantes espectroscópicas que usaremos para caracterizar cuantitativamente la curva de disociación son radio de equilibrio (r_e), constante armónica (ω_e), constante anarmónica ($\omega_e\chi_e$), constante rotacional (B_e), constante de acoplamiento vibración

7.2 Propiedades Espectroscópicas de Moléculas Diatómicas con los PNOFs.

rotación (α_e), distorsión centrífuga (D_e), energía de disociación (D_0^0) y energías de excitación (E^*) que van de $S_0 \rightarrow T_1$, $T_0 \rightarrow S_1$ y $D_0 \rightarrow Q_1$. Estas se obtienen a través de los funcionales de orbitales naturales previamente discutidos. Para el conjunto PH, NF y NH la transición está dada por $T_0 \rightarrow S_1$, donde el estado basal es un triplete T_0 y el primer estado excitado es un singlete S_1 ; para el subconjunto CS, AlF, ClF y BeO la transición es $S_0 \rightarrow T_1$ y, finalmente, CF y NO presentan una transición $D_0 \rightarrow Q_1$. La brecha de energía se calcula en el mínimo de energía de cada estado. Cabe mencionar que el cálculo de excitación es un gran reto para los DFAs y métodos de función de onda. Otro gran reto es la descripción correcta de moléculas isoelectrónicas y en el conjunto de tripletes tenemos al PH y NF con 18 electrones; dentro de los singletes tenemos a CS y AlF con 22 electrones.

Los cálculos de NOF se realizaron en el programa DoNOF (*Donostia Natural Orbital Functional Software Program*), utilizando el conjunto de bases de Dunning cc-pVTZ.¹³⁹ Los cálculos de CASSCF y CASPT2 se realizaron con *ORCA* versión 4.2.0 utilizando el mismo conjunto de base.

La validación de PNOF para estados multipletes de espín, propuesta en la sección 5.2, se hará sobre un conjunto de moléculas diatómicas señaladas arriba, comparando las curvas de disociación y los valores predichos para las constantes espectroscópicas obtenidas con PNOF7s y NOF-MP2 contra CASSCF y CASPT2. Los espacios activos (n, m) utilizados en los cálculos de CASSCF y CASPT2 se muestran en cada una de las figuras de esta sección.

Las curvas de disociación obtenidas con PNOF7s y CASSCF para los estados fundamentales (GS) singlete S_0 de BeO, CS, AlF y ClF se representan en Fig. 7.2.1; se puede ver que la curva de energía potencial CASSCF (6,6) para BeO tiene un mínimo más profundo que se encuentra a una distancia internuclear menor que la obtenida para los PNOF7. Además, la curva PNOF7s es un poco más amplia. La razón de la forma del PES obtenida con PNOF7s proviene del hecho de que hay dos estados que se cruzan en el intervalo 1.5-1.7 Å. Todo lo anterior implica que la minimización de PNOF7s en el intervalo 1.5-1.7 Å, no tiene una solución única.

En la figura 7.2.2 se muestran las curvas de disociación para el mismo conjunto de diatómicas pero ahora con NOF-MP2 y CASPT2. Las curvas de AlF y BeO están construidas por dos estados, y por esta razón, se puede observar una pequeña oscilación

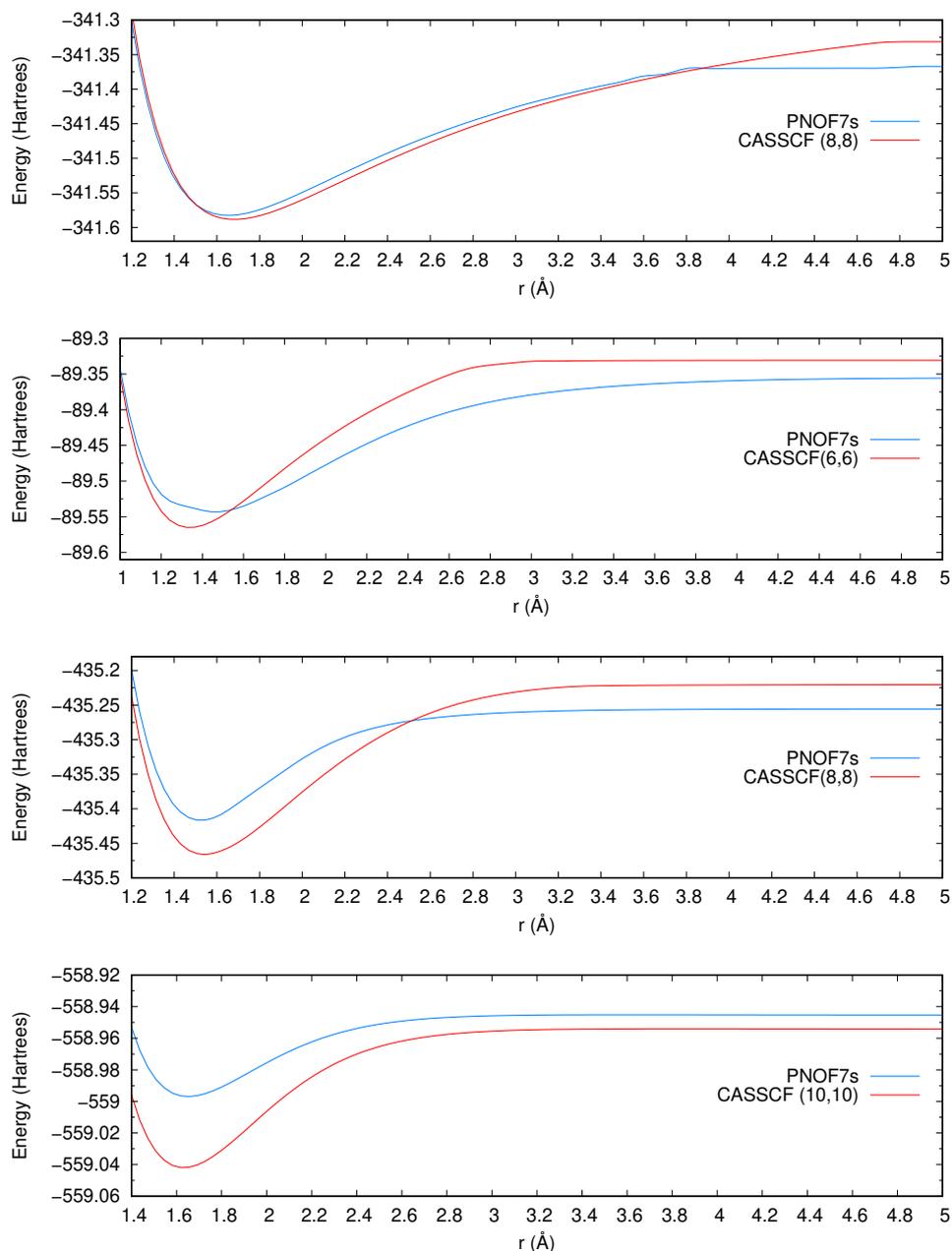


Figura 7.2.1: Superficie de energía potencial de los singletes S_0 a) AlF, b) BeO, c) CS y d) ClF obtenidos con el conjunto de base cc-pVTZ y los métodos teóricos CASSCF y PNOF7s.

alrededor de 1.7 Å. En general, como es de esperar, se observan energías absolutas menores con respecto a CASSCF y PNOF7s, y al mismo tiempo, CASPT2 y NOF-MP2 comparten más similitudes, principalmente para BeO y AlF cerca del mínimo. La curva de CS calculada por PNOF7s es muy parecida a la obtenida por CASSCF dentro del rango que va de 0.5 a 1.7 Å; en el intervalo de 1.8 a 2.4 Å el PNOF7-MP2 comienza a crecer más rápido hasta 2.6 Å donde CASPT2 continúa creciendo

mientras que para NOF-MP2 comienza la asíntota de disociación. Este comportamiento puede explicarse con los argumentos usados anteriormente, pero ahora considerando la correlación dinámica interpar. Finalmente, para ClF, NOF-MP2 presenta el mismo comportamiento que CASPT2 de 0.5 to 1.8 Å; para distancias >1.8 Å NOF-MP2 subestima la energía de disociación.

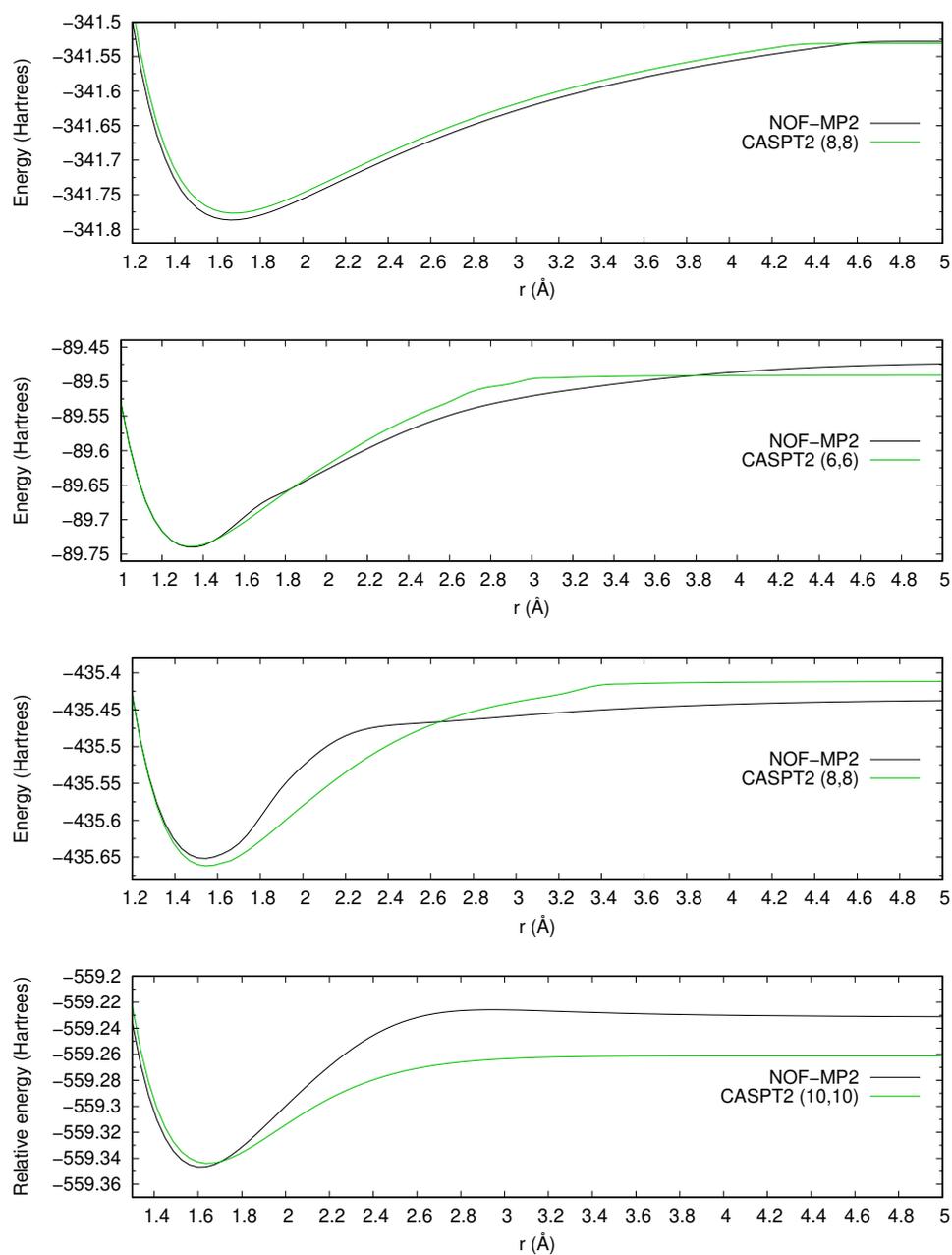


Figura 7.2.2: Superficie de energía potencial de los singletes S_0 a) AlF, b) BeO, c) CS y d) ClF obtenidos con el conjunto de base cc-pVTZ y los métodos teóricos CASPT2 y NOF-MP2.

Las curvas de energía potencial del conjunto de tripletes T_0 PH, NF y NH se muestran

7 Aplicaciones.

en las figuras 7.2.3 y 7.2.4, calculadas con PNOF7s, NOF-MP2, CASSCF y CASPT2. Es claro que para T_0 los resultados obtenidos con PNOF7s y NOF-MP2 son cualitativamente buenos, exceptuando el caso de NF con PNOF7s debido a que esta molécula tiene correlación entre pares, la cual se recupera completamente con NOF-MP2. También se puede observar que se obtienen mínimos más profundos con PNOF7s en los casos de PH y NF. Vale la pena resaltar que en la figura 7.2.4 se grafican energías relativas para comparar la forma de las curvas. El desplazamiento de las energías NOF-MP2 se deben en gran medida a que los electrones desapareados no contribuyen a la correlación MP2.

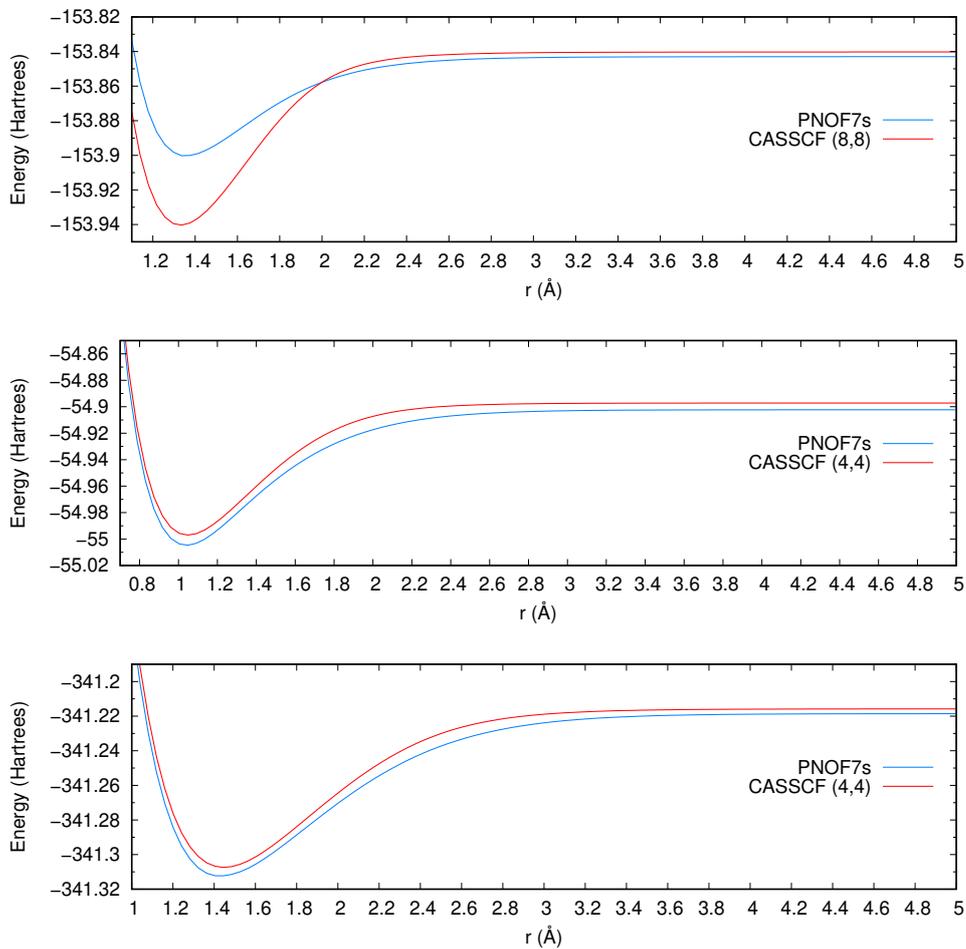


Figura 7.2.3: Superficie de energía potencial de los tripletes T_0 a) NF, b) NH y c) PH obtenidos con el conjunto de base cc-pVTZ y los métodos teóricos CASSCF y PNOF7s.

Las superficies de energía potencial para CF y NO se muestran en la figura 7.2.5, en este caso calculadas con PNOF7s y CASSCF. Podemos observar que PNOF7s subestima la energía con respecto a CASSCF en el intervalo 0.7 a 2.4 \AA ; para distancias

7.2 Propiedades Espectroscópicas de Moléculas Diatómicas con los PNOFs.

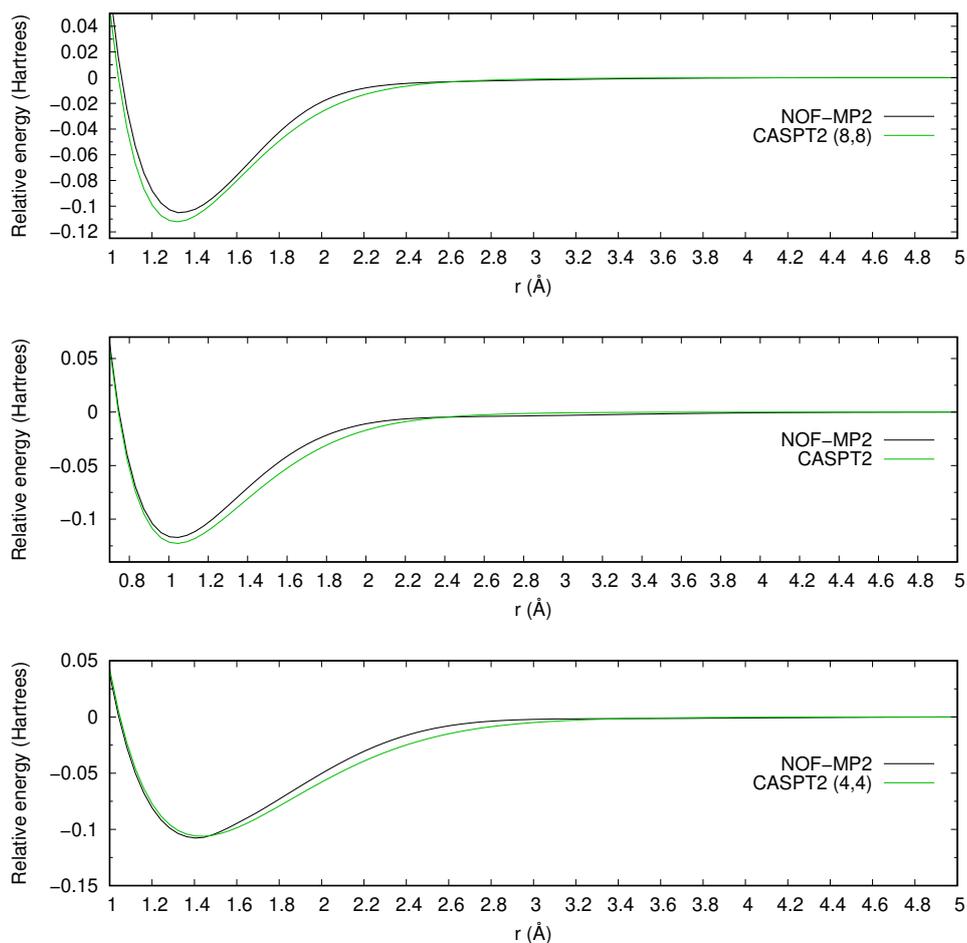


Figura 7.2.4: Superficie de energía potencial de los tripletes T_0 a) NF, b) NH y c) PH obtenidos con el conjunto de base cc-pVTZ y los métodos teóricos CASPT2 y NOF-MP2.

mayores, PNOF7s predice menores energías. Ya hemos visto este fenómeno en singuletes. En la Figura 7.2.6 se muestran las curvas de disociación para NOF-MP2 y CASPT2 para dobles. Nuevamente, es claro como con la inclusión de la corrección MP2 a PNOF7s se obtienen curvas muy similares a CASPT2, siendo más evidente en el caso de NO.

Las constantes espectroscópicas se calcularon usando un polinomio de interpolación de octavo grado para describir la curva de disociación alrededor del mínimo de cada curva de energía potencial. Con este polinomio se evaluaron las derivadas de la energía respecto a la distancia internuclear necesarias para la evaluación de las constantes espectroscópicas. Los valores de las constantes espectroscópicas o moleculares obtenidas con las curvas de disociación de PNOF7s, NOF-MP2, CASSCF y CASPT2 se presentan en la tabla 7.1. Comenzando con la molécula AlF, la distancia de equilibrio

7 Aplicaciones.

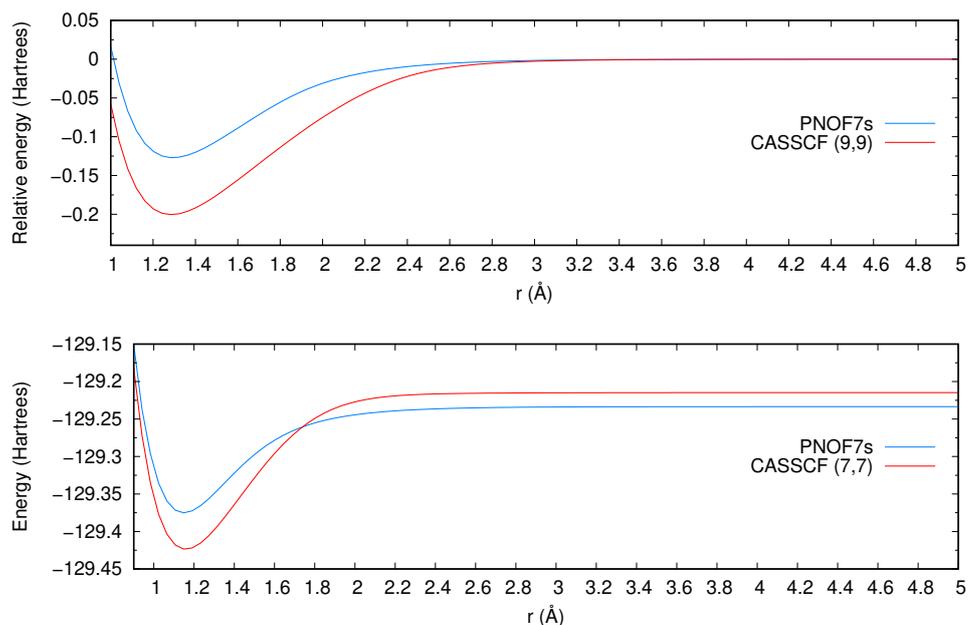


Figura 7.2.5: Superficie de energía potencial para los dobletes D_0 a) CF y b) NO, obtenidos con el conjunto de base cc-pVTZ y los métodos teóricos CASSCF y PNOF7s.

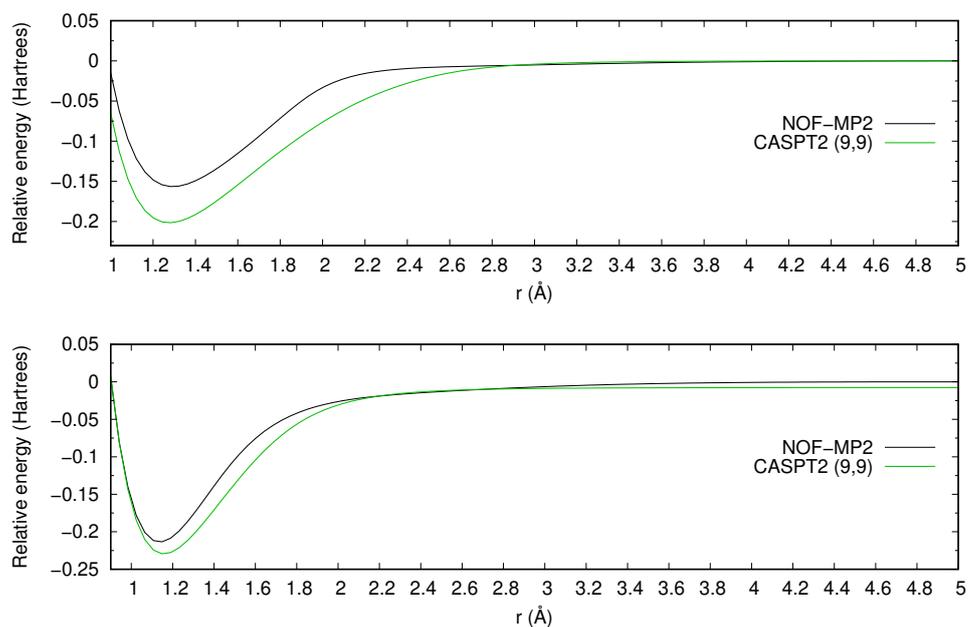


Figura 7.2.6: Superficie de energía potencial para los dobletes D_0 a) CF y b) NO, obtenidos con el conjunto de base cc-pVTZ y los métodos teóricos CASPT2 y NOF-MP2.

experimental es exactamente la predicha por PNOF7s mientras que NOF-MP2 presenta una desviación de 0.001 \AA . El resultado más cercano al experimental para D_0^0 se obtiene con NOF-MP2 y CASPT2. En general, los resultados para las constantes

7.2 Propiedades Espectroscópicas de Moléculas Diatómicas con los PNOFs.

ω_e , D_0 , α_e , B_e y D_0 están muy cercanos entre sí y respecto al experimento. Sin embargo, ningún método fue capaz de predecir aceptablemente las constantes $\omega_e\chi_e$ y α_e , las cuales son más difíciles de predecir pues involucran segundas y terceras derivadas de la energía. La sobrestimación observada resulta del hecho de que la pendiente de la curva que va de la región de equilibrio al límite de disociación tiene una pendiente más pronunciada que en el experimento. En el caso de PNOF7s esto es causado por la subestimación de la correlación dinámica interpar. Para BeO encontramos una mejora al ir de PNOF7s a NOF-MP2 en la predicción de todas las constantes excepto D_0^0 , la cual es sobreestimada, esto como consecuencia de que NOF-MP2 tiene mas correlación interpar. Para las constantes espectroscópicas del CS, NOF-MP2 predice exactamente la distancia de equilibrio r_e experimental y, en general, arroja valores más precisos de las constantes, en muchos casos incluso mejores que CASPT2. Dentro de las constantes espectroscópicas correspondientes a CS calculadas con NOF-MP2, la distancia de equilibrio coincide con el resultado experimental, y para el resto, predice mejor las constantes que están en muy buen acuerdo con los valores $r_{\text{experimental}}$. Pasa casi lo mismo con ClF, excepto para las constantes $\omega_e\chi_e$ y E^* las cuales son sobrestimadas. Para las moléculas en dobles, las constantes ω_e , $\omega_e\chi_e$ y α_e tuvieron un mejor acuerdo con el experimento con PNOF7s y NOF-MP2 que con los métodos CAS, mientras que el resto no se alejó mucho de los resultados de CASSCF y CASPT2, con la excepción de la energía de excitación del NO, la cual, cabe mencionar, presenta complicaciones en su determinación experimental.

Las moléculas NH y PH se discutirán simultáneamente debido a que comparten las siguientes características: tienen un hidrógeno, el N y el P pertenecen a la misma familia y ambas se calcularon con los electrones de valencia en apareamiento perfecto. En general, todas las metodologías se acercaron bastante al experimento, pero destaca NOF-MP2 en las distancias de equilibrio r_e , energías de excitación E^* y energías de disociación D_0^0 . Las constantes anteriores dependen del mínimo de energía (del estado basal y excitado) y de la energía en el límite de disociación, lo cual sugiere que el NOF-MP2 estima bien la correlación interpar e intrapar para estas moléculas. Las constantes espectroscópicas r_e , ω_e , α_e y D_e del NF están mejor descritas por el funcional PNOF7s, mientras que para $\omega_e\chi_e$ y E^* se obtienen mejores resultados con NOF-MP2. Lo anterior muestra que esta molécula tienen una mayor cantidad de correlación dinámica intrapar,

Cuadro 7.1: Constantes moleculares de moléculas diatómicas heteronucleares.

Método	r_e^b (Å)	$\omega_e^{c,d}$	$\omega_e\chi_e^{d,e}$	$B_e^{d,f}$	$\alpha_e^{d,g}$	$D_e^{h,i}$	D_0^j	E^{*k}
AlF								
Experimental ^a	1.654	802.2	4.77	0.5524798	0.0049841	1.0464	6.8	3.38
CASPT2(8,8)	1.676	742.8	10.74	0.5395720	0.0078792	1.1389	6.7	3.12
CASSCF(8,8)	1.680	733.3	10.72	0.5370026	0.0079264	1.1520	7.0	4.16
PNOF7s	1.654	791.4	11.44	0.5567316	0.0078236	1.1022	5.9	3.95
NOF-MP2	1.665	767.7	10.87	0.5493733	0.0078029	1.1254	7.0	5.57
BeO								
Experimental ^a	1.331	1487.32	11.830	1.6510	0.0190	8.20	4.6	1.05
CASPT2(6,6)	1.339	1543.68	11.494	1.6358	0.0159	7.35	6.8	0.80
CASSCF(6,6)	1.339	1576.50	10.754	1.6358	0.0147	7.04	6.4	1.83
PNOF7s	1.460	1229.68	9.290	1.3718	0.0135	6.83	4.8	
NOF-MP2	1.345	1503.14	12.902	1.6155	0.0172	7.46	7.2	1.48
CS								
Experimental ^a	1.535	1285.08	6.46	0.8200462	0.0059224	1.43	7.35	3.43
CASPT2(8,8)	1.549	1292.48	9.60	0.8092306	0.0069056	1.27	6.82	3.17
CASSCF(8,8)	1.541	1317.46	9.32	0.8144973	0.0067090	1.25	6.69	3.31
PNOF7s	1.525	1373.33	10.69	0.8338894	0.0069836	1.23	4.39	3.10
NOF-MP2	1.535	1403.58	9.86	0.8208855	0.0061686	1.12	5.84	4.57
CiF								
Experimental ^a	1.628	786.15	6.16	0.516478	0.004357	0.87	2.617	2.33
CASPT2(10,10)	1.646	703.11	13.32	0.504209	0.008108	1.04	2.252	1.96
CASSCF(10,10)	1.631	770.44	11.70	0.516069	0.007045	0.93	2.390	3.21
PNOF7s	1.652	700.37	13.62	0.506054	0.008169	1.06	1.163	1.40
NOF-MP2	1.620	850.30	8.02	0.519259	0.005091	0.77	3.146	3.37
CF								
Experimental ^a	1.271	1308.1	11.10	1.4172	0.0184	6.5	5.67	2.73
CASPT2(9,9)	1.276	1418.7	8.50	1.4136	0.0110	5.6	5.49	3.37
CASSCF(9,9)	1.286	1394.1	8.03	1.3873	0.0105	5.5	5.45	2.91
PNOF7s	1.293	1351.6	10.02	1.3765	0.0126	5.7	3.46	2.94
NOF-MP2	1.293	1384.0	7.99	1.3744	0.0100	5.4	4.26	3.41
NO								
Experimental ^a	1.151	1904.20	14.075	1.67195	0.0171	0.5	6.496	4.766
CASPT2(5,5)	1.157	1978.60	11.131	1.6919	0.0117	4.9	6.038	4.601
CASSCF(5,5)	1.159	1984.64	11.430	1.6861	0.0119	4.9	5.685	6.507
PNOF7s	1.149	1927.95	13.720	1.71561	0.0144	5.4	3.855	6.214
NOF-MP2	1.140	2043.70	13.245	1.73674	0.0134	5.0	5.815	7.017
NF								
Experimental ^a	1.317	1141.37	8.99	1.2056	0.01492	5.39	3.5	1.49
CASPT2(8,8)	1.317	1243.82	10.28	1.2091	0.01190	4.57	3.1	2.19
CASSCF(8,8)	1.331	1218.18	10.76	1.1820	0.01215	4.45	2.7	1.55
PNOF7s	1.340	1105.16	12.39	1.1696	0.01483	5.24	1.6	1.80
NOF-MP2	1.322	1245.84	9.39	1.1963	0.01088	4.41	2.9	1.52
NH								
Experimental ^a	1.036	3282.2	78.3	16.6993	0.6490	1709.7	≤3.47	1.56
CASPT2(8,8)	1.041	3614.8	99.5	16.6064	0.5704	1401.9	3.34	1.65
CASSCF(8,8)	1.048	3503.1	108.4	16.3849	0.6199	1433.8	2.72	1.87
PNOF7s	1.041	3504.9	116.5	16.6064	0.6701	1491.2	2.79	1.78
NOF-MP2	1.035	3659.3	104.2	16.7674	0.5897	1408.2	3.19	1.55
PH								
Experimental ^a	1.422	2365.2	44.5	8.5371	0.2514	436.0	3.02	0.95
CASPT2(4,4)	1.433	2436.2	51.8	8.4917	0.2412	412.7	2.89	1.68
CASSCF(4,4)	1.440	2366.1	53.3	8.3506	0.2483	416.1	2.49	1.49
PNOF7s	1.426	2431.8	56.4	8.5637	0.2605	424.8	2.55	1.17
NOF-MP2	1.420	2532.0	53.6	8.5637	0.2324	391.9	2.93	1.00

^a Referencia ¹⁴⁰.^b r_e = Distancia de equilibrio.^c ω_e = Constante vibracional.^d Unidades en cm^{-1} .^e $\omega_e\chi_e$ = Corrección anarmónica, χ_e .^f B_e = Constante rotational.^g α_e = Constante de acoplamiento vibración-rotación.^h D_e = Constante de distorsión centrífuga.ⁱ Unidades en 10^{-6} cm^{-1} .^j D_0^0 = Energía de disociación en eV.^k E^* = Energía de excitación en eV.

y por consiguiente está mejor descrita por PNOF7s. La superioridad de los cálculos PNOF en gran medida se debe a que los funcionales, más allá de preservar la simetría de espín, están compuestos por un ensamble de configuraciones adaptadas por espín lo que permite hacer indistinguible si un átomo dentro de la diatómica tiene electrones desapareados α o β .

En la tabla 7.1 se puede apreciar que las energías de excitación $S_0 \rightarrow T_1$ NOF-MP2 están sobrestimadas, mientras que CAS y PNOF7s están más cercanos a los valores experimentales. Las moléculas en doblete presentan una energía de transición $D_0 \rightarrow Q_1$ calculada con NOF-MP2 ligeramente mejor que para los singletes, mientras que NOF-MP2 predice con bastante más precisión la energía de excitación $T_0 \rightarrow S_1$, incluso mejor que CASPT2. Así, claramente podemos observar que las energías de excitación predichas con NOF-MP2 mejoran al incrementar la multiplicidad. Podemos explicar este comportamiento recurriendo a las ecuaciones (5.41), en donde los coeficientes C_p^{tra} y C_p^{ter} no incluyen correlación dinámica de los electrones desapareados (electrones con ocupación un medio); por tanto, una subestimación de la energía MP2 es proporcional a los electrones desapareados. En este contexto, los estados excitados T_1 y Q_1 están subestimados, y consecuentemente, las transiciones $S_0 \rightarrow T_1$ y $D_0 \rightarrow Q_1$ que van de una menor a una mayor multiplicidad predicen una E^* más grande que la experimental. Ocurre lo contrario cuando vamos de una multiplicidad mayor a una menor $T_0 \rightarrow S_1$; en este caso, obtenemos energías de excitación E^* en mucho mejor acuerdo con los valores experimentales.

Cuadro 7.2: Desviaciones absolutas promedio para las constantes espectroscópicas predichas con CASPT2, CASSCF, PNOF7s y NOF-MP2.

Método	r_e (Å)	ω_e	$\omega_e\chi_e$	B_e	α_e	D_e	D_0^0	E^*
CASPT2	0.00988	99.694	5.77111	0.024060267	0.012816589	37.61027	0.4992	0.8962
CASSCF	0.01222	74.58	6.86788	0.067242789	0.006531878	33.7384	0.6664	0.9351
PNOF7s	0.02433	92.803	8.42611	0.060842111	0.005778078	26.37397	1.4905	0.9562
NOF-MP2	0.00822	121.86	5.75244	0.028201867	0.011115444	39.26766	0.8778	1.1484

r_e = Distancia de equilibrio.

ω_e = Constante vibracional.

Unidades en cm^{-1} .

$\omega_e\chi_e$ = Corrección anarmónica, χ_e .

B_e = Constante rotational.

α_e = Constante de acoplamiento vibración-rotación.

D_e = Constante de distorsión centrífuga .

Unidades en 10^{-6} cm^{-1} .

D_0^0 = Energía de disociación en eV.

E^* =Energía de excitación en eV.

En la Tabla 7.2 se muestran las desviaciones absolutas promedio de las constantes

espectroscópicas para los métodos CAS y PNOF. La tabla muestra que los métodos PNOF calculan con más exactitud las constantes $\omega_e\chi_e$, α_e , D_e y (r_e) . Las dos primeras dependen de la tercera $V_e^{(3)}$ y cuarta derivada $V_e^{(4)}$ del potencial, respectivamente, lo cual las hace más sensibles a errores en la estimación de estas derivadas. Esto nos da un indicio que PNOF7s y NOF-MP2 calculan un potencial más real. Por otro lado, NOF-MP2 calculó con precisión las distancias de equilibrio (r_e) independientemente de la multiplicidad. Cabe destacar la importancia de estas distancias en la química pues son la base para una predicción confiable de la estructura molecular. Sin embargo, los métodos CAS predicen mejor las constantes ω_e , B_e , E^* y D_0^0 .

Para tener una comparación justa entre los métodos PNOF y CAS, es necesario evaluar que tan simple es obtener la superficie de energía potencial. Para llevar a cabo cálculos PNOF se debe escoger el espacio en el cual las ocupaciones son fraccionarias y los orbitales apareados por arriba del nivel de Fermi, pero, cualquiera que sea la elección, el método de diagonalización iterativa siempre arroja un resultado. Sin embargo, como se comentó anteriormente, en los casos de AlF y BeO decidimos ir más allá del apareamiento perfecto debido a la cuasidegeneración de estados; por tanto, es necesario tener más deslocalización, es decir, apareamiento entre un orbital por debajo del nivel de Fermi con muchos por encima del nivel de Fermi, pero incluso si decide usarse apareamiento perfecto para describir estas moléculas se pueden obtener buenos resultados. En esta dirección, probamos que el apareamiento perfecto es suficiente para el resto de las moléculas, pero en muchos otros casos se puede ir más allá del apareamiento perfecto, lo cual nos dice que hay una forma sistemática de mejorar los cálculos PNOF. Otra característica importante para las moléculas diatómicas es que se tuvo que construir la curva con dos diferentes estados. Por otro lado, los cálculos CAS presentan una dificultad al seleccionar el espacio activo; en este trabajo, para cada molécula fue necesario un espacio activo para cada molécula. El primer criterio para esta elección es mirar los números de ocupación, si estos están cercanos a dos, es mejor mantenerlos fijos, de otra manera el método no converge o incluso peor, introduce resultados espurios, si lo anterior no funciona debido a que seguimos observando transiciones a diferentes estados (del mismo espín) dentro de la curva, existe un análisis que consiste en graficar los orbitales y verificar si los orbitales de enlace corresponden con los de antienlace (si tienen la simetría para que exista un traslape). Es preciso destacar que a

7.2 *Propiedades Espectroscópicas de Moléculas Diatómicas con los PNOFs.*

pesar de que se aumente el espacio activo no hay una mejora en la energía, en cambio, como resultado arroja resultados espurios. Para cada una de las moléculas el análisis por orbitales fue necesario, lo cual hizo el cálculo bastante ineficiente. Con los métodos CAS también se llevó a cabo la reconstrucción de la curva por dos diferentes estados en el caso del AlF. En definitiva, la selección del espacio activo adecuado nos lleva a una rápida convergencia y resultados de alta calidad.

8 Conclusiones.

Fue posible la generalización a espín polarizado de los funcionales PNOF5, PNOF7 y PNOF7s conservando los operadores \hat{S}_z y \hat{S}^2 incorporando las condiciones completas de N representabilidad de la MDR1 y las condiciones necesarias **D**, **G** y **Q** de la MDR2.

Fue posible la implementar los funcionales PNOF5, PNOF7 y PNOF7s en el programa DoNOF, así como los gradientes de los números de ocupación y las derivadas funcionales para llevar a cabo la diagonalización iterativa.

Se analizaron y detectaron los principales cuellos de botella en la ejecución del programa DoNOF. Encontramos que uno de los cuellos de botella está asociado con la evaluación de las integrales de 4 centros. Este resultado nos llevó a desarrollar una maquinaria de integración multidimensional en arquitecturas *many* y *multicore*, con resultados sumamente satisfactorios tanto en precisión y exactitud numérica como en eficiencia computacional, esto es, en tiempos de ejecución.

Se validaron estos funcionales con el modelo de Hubbard en una dimensión y se comprobó que para sistemas de bajo espín trabajan satisfactoriamente.

Por último, se utilizaron el PNOF7s y NOF-MP2 de estados multipletes para calcular constantes espectroscópicas de moléculas diatómicas heteronucleares y se compararon con los resultados proporcionados por los métodos altamente correlacionados CASSCF y CASPT2. En términos generales, se puede afirmar que los valores de las constantes moleculares predichos con PNOF7s y NOF-MP2 están en muy buen acuerdo con los valores experimentales, particularmente aquellos predichos con NOF-MP2, indicando que estas propiedades moleculares son sensibles tanto a una buena descripción de la correlación estática como de la dinámica.

9 Perspectivas.

1. Desarrollar un funcional de espín polarizado que considere los electrones desapareados como fraccionarios.
2. Implementar un NOF-MP2 de espín polarizado que incluya la correlación dinámica de los electrones desapareados.
3. Desarrollar un algoritmo que pueda tratar con singularidades de línea hasta en seis dimensiones, para posteriormente llevar a cabo la paralelización en GPUs.
4. Llevar a cabo la optimización del código DoNOF incorporando el algoritmo paralelizado en GPUs de integración multidimensional con singularidades de línea.

Bibliografía

- [1] R. Quintero-Monsebaiz, I. Mitxelena, M. Rodríguez-Mayorga, A. Vela and M. Piris, *J. Phys.: Condens. Matt.*, 2019, **31**, 165501.
- [2] R. Quintero-Monsebaiz, L. Perea-Ramírez, M. Piris and A. Vela, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021.
- [3] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, 1926, **79**, 361–377.
- [4] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Boston: Allyn and Bacon, 1983.
- [5] M. Born, *Zeitschrift für Physik*, 1926, **38**, 803–827.
- [6] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys*, 1927, **84**, 475.
- [7] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1498–1524.
- [8] V. Z. Fock, *Phys.*, 1930, **61**, 126.
- [9] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc., 1996.
- [10] L. F. Cohen-T C, Diu B, *Quantum Mechanics*, John Wiley and Sons, LTD, 2007, vol. 2.
- [11] P. O. Löwdin, *Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas*, John Wiley and Sons, Ltd, 2007, pp. 207–322.
- [12] Z. Gershgorin and I. Shavitt, *Int. J. of Quantum Chem.*, 1968, **2**, 751–759.
- [13] G. D. Purvis and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 1910–1918.

Bibliografia

- [14] P. J. T. Helgaker T and J. Olsen, *Molecular Electronic Structure Theory*, John Wiley and Sons, LTD, 2012.
- [15] B. O. Roos, P. R. Taylor and P. E. Sigbahn, *Chem. Phys.*, 1980, **48**, 157–173.
- [16] B. O. Roos, P. Linse, E. Siegbahn and M. R. A. Blomberg, *Chem. Phys.*, 1982, **66**, 197 – 207.
- [17] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [18] E. V. L. na, F. Illas and A. Ramires-Solis, *Int. J. Mod. Phys. B*, 2008, **22**, 4642–4654.
- [19] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1474–1489.
- [20] R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.*, 1960, **32**, 335–369.
- [21] J. von Neumann, *Math. Physik. Kl. Iia. Math. Physik. Chem. Abt.*, 1927, 245.
- [22] P. A. M. Dirac and R. H. Fowler, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1929, **123**, 714–733.
- [23] D. F. Styer, M. S. Balkin, M. Becker, K, M. R. B., C. E. Dudley, S. T. Forth, J. S. Gaumer, M. A. Kramer, D. C. Oertel, L. H. Park, M. T. Rinkoski, C. T. Smith and T. D. Wotherspoon, *Am. J. Phys.*, 2002, **70**, 288–297.
- [24] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Springer, 1981.
- [25] K. Husimi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1940, **22**, 264–314.
- [26] E. Wigner and F. Seitz, *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 804–810.
- [27] R. A. Donnelly and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 4431–4439.
- [28] R. A. Donnelly, *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, 2874–2879.
- [29] R. McWeeny and W. Kutzelnigg, *Int. J. Quantum Chem.*, 1968, **2**, 187–203.
- [30] W. A. Bingel and W. Kutzelnigg, in *Symmetry Properties of Reduced Density Matrices and Natural p-States*, Academic Press, 1970, vol. 5, pp. 201 – 218.

- [31] P. Leiva and M. Piris, *Int. J. Quantum Chem.*, 2007, **107**, 1–11.
- [32] C. A. Coulson, *Rev. Mod. Phys.*, 1960, **32**, 170–177.
- [33] A. J. Coleman, *Rev. Mod. Phys.*, 1963, **35**, 668–687.
- [34] F. Colmenero and C. Valdemoro, *Phys. Rev. A*, 1993, **47**, 979–985.
- [35] L. Cohen and C. Frishberg, *Phys. Rev. A*, 1976, **13**, 927–930.
- [36] K. Yasuda and H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A*, 1997, **56**, 2648–2657.
- [37] D. A. Mazziotti, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **289**, 419–427.
- [38] C. Garrod and J. K. Percus, *J. Math. Phys.*, 1964, **5**, 1756–1776.
- [39] R. M. Erdahl, *Int. J. Quantum Chem.*, 1978, **13**, 697–718.
- [40] M. Piris, *Int. J. Quantum Chem.*, 2006, **106**, 1093–1104.
- [41] M. Piris, in *Reduced-Density-Matrix Mechanics: with applications to many-electron atoms and molecules*, ed. D. A. Mazziotti, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2007, ch. 14, pp. 387–427.
- [42] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864–B871.
- [43] T. L. Gilbert, *Phys. Rev. B*, 1975, **12**, 2111–2120.
- [44] P. W. Ayers and S. Liu, *Phys. Rev. A*, 2007, **75**, 022514.
- [45] A. Klyachko, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2006, **36**, 72–86.
- [46] J. Simons, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 1218–1230.
- [47] A. J. Coleman, *J. Math. Phys.*, 1972, **13**, 214–222.
- [48] *Krein–Milman theorem Krein–Milman Theorem*, ed. C. A. Floudas and P. M. Pardalos, Springer US, Boston, MA, 2009, pp. 1794–1794.
- [49] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1979, **76**, 6062–6065.
- [50] S. M. Valone, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 1344–1349.
- [51] J. Janak, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys*, 1978, **18**, 7165.

Bibliografía

- [52] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. rev.*, 1965, **140**, A1133.
- [53] K. Pernal, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 233002.
- [54] M. Altunbulak and A. Klyachko, *Commun. Math. Phys.*, 2008, **282**, 287–322.
- [55] C. Schilling, M. Altunbulak, A. Knecht, S. and Lopes, J. D. Whitfield, M. Christandl, D. Gross and M. Reiher, *Phys. Rev. A*, 2018, **97**, 052503.
- [56] O. V. Gritsenko and K. Pernal, *Phys. Rev. A*, 2019, **100**, 012509.
- [57] D. A. Mazziotti, *Phys. Rev. A*, 2016, **94**, 032516.
- [58] E. V. Ludeña, F. J. Torres and C. Costa, *J. Mod. Phys.*, 2013, **04**, 391–400.
- [59] E. T. Whittaker, *Math. Gaz.*, 1904, **3**, 116.
- [60] H. D. Ursell, *Math. Proc.*, 1927, pp. 685–697.
- [61] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1962, **17**, 1100–1120.
- [62] P. Fulde, *Electron correlations in molecules and solids*, Springer Science & Business Media, 2012, vol. 100.
- [63] W. Kutzelnigg and D. Mukherjee, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 2800–2809.
- [64] M. Piris, X. Lopez and J. M. Ugalde, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 214103.
- [65] M. Piris, J. M. Matxain, X. Lopez and J. M. Ugalde, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 031103.
- [66] M. Piris, J. M. Matxain, X. Lopez and J. M. Ugalde, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 111101.
- [67] M. Piris, X. Lopez, F. Ruipérez, J. M. Matxain and J. M. Ugalde, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 164102.
- [68] M. Piris, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 044107.
- [69] M. Piris, *Phys. Rev. Lett.*, 2017, **119**, 063002–5.
- [70] C. Garrod, M. V. Mihailovia and M. Rosina, *J. Math. Phys.*, 1975, **16**, 868–874.

- [71] M. Mihailovia and M. Rosina, *Nuc. Phys. A*, 1975, **237**, 221 – 228.
- [72] R. M. Erdahl, C. Garrod, B. Golli and M. Rosina, *J. Math. Phys.*, 1979, **20**, 1366–1374.
- [73] D. A. Mazziotti, *Phys. Rev. A*, 2012, **85**, 062507.
- [74] J. M. Herbert and J. E. Harriman, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 10835–10846.
- [75] H. Suhl, B. T. Matthias and L. R. Walker, *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**, 552.
- [76] M. Piris, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 064111–7.
- [77] M. Piris, J. M. Matxain and X. Lopez, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 234109–9.
- [78] M. Piris, in *Many-body approaches at different scales: a tribute to N. H. March on the occasion of his 90th birthday*, ed. G. G. N. Angilella and C. Amovilli, Springer, New York, 2018, ch. 22, pp. 283–300.
- [79] M. Piris, in *Theoretical and Quantum Chemistry at the Dawn of the 21st Century*, ed. T. Chakraborty and R. Carbó-Dorca, Apple Academic Press, New Jersey, 2018, ch. 22, pp. 593–620.
- [80] A. M. K. Muller, *Phys. Lett.*, 1984, **105A**, 446–452.
- [81] S. Goedecker and C. Umrigar, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 866–869.
- [82] M. A. Buijse, *Thesis*, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, 1991.
- [83] K. Pernal, *Comp. Theor. Chem.*, 2013, **1003**, 127–129.
- [84] V. A. Fock, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1950, pp. 735–739.
- [85] P. R. Surján, Á. Szabados, P. Jeszenszki and T. Zoboki, *J. Math. Chem.*, 2012, **50**, 534–551.
- [86] V. A. Rassolov, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 5978–5987.
- [87] T. Arai, *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 95–98.
- [88] W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 3640–3647.

Bibliografia

- [89] M. Piris, *Comput. Theor. Chem.*, 2013, **1003**, 123 – 126.
- [90] N. Lathiotakis, N. Helbig and E. Gross, *Phys. Rev. A*, 2005, **72**, 030501(R).
- [91] D. R. Rohr and K. Pernal, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 074104.
- [92] M. Rodríguez-Mayorga, E. Ramos-Cordoba, M. Via-Nadal, M. Piris and E. Matito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 24029–24041.
- [93] M. Piris, J. M. Matxain, X. Lopez and J. M. Ugalde, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 021102.
- [94] I. Mitxelena, M. Rodríguez-Mayorga and M. Piris, *Eur. Phys. J. B*, 2018, **91**, 109.
- [95] M. Piris, *Phys. Rev. A*, 2018, **98**, 022504–6.
- [96] M. Piris and J. M. Ugalde, *J. Comput. Chem.*, 2009, **30**, 2078–2086.
- [97] P. T. Boggs and J. W. Tolle, *Act. Num.*, 1995, **4**, 1–51.
- [98] S. F. Boys and A. C. Egerton, 1950, **200**, year.
- [99] M. Abramowitz, *Handbook of Mathematical Functions, With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Dover Publications, Inc., New York, NY, USA, 1974.
- [100] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, Inc., San Diego, 3rd edn., 1985.
- [101] G. Szegő, *Orthogonal Polynomials*, Am. Math. Soc., Rhode Island, 4th edn., 1975, vol. 23.
- [102] G. Dahlquist and Å. Björck, *Soc. Ind. and App. Math.*, 2008, **8**, year.
- [103] S. E. Notaris, *Elec. trans. Num. Anal.*, 2016, **45**, 371–404.
- [104] A. S. Kronrod, *Nauka*, 1964, 597–598.
- [105] R. Piessens and M. Branders, *Math. Comput.*, 1974, **28**, 344–347.
- [106] G. Szegő, *Math. Ann.*, 1935, **110**, 501–513.

- [107] T. Patterson, *Math. Comput.*, 1968, **22**, 847–856.
- [108] B. D. Keister, *Comput. Phys.*, 1996, **10**, 119–128.
- [109] F. S. J. McNamee, *Num. Math.*, 1967, **10**, 327–344.
- [110] A. Genz, *SIAM*, 1986, **23**, 1273–1283.
- [111] V. B. Cheng, H. H. Suzukawa and M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 3992–3999.
- [112] H.-J. B. Stuttgart, S. D. and Schnaittenbach, *Comp.*, 2003, **71**, 89–114.
- [113] G. S. Ammar, D. Calvetti and L. Reichel, *Electron. T. Numer. Ana.*, 1999, **9**, 26–38.
- [114] E. N. Sotirios, *Electron. T. Numer. Ana.*, 2016, **45**, 371–4004.
- [115] S. H. Fuller and L. I. Millett, *Com.*, 2011, **44**, 31–38.
- [116] T. G. Mattson, B. Sanders and B. Massingill, *Patterns for parallel programming*, Pearson Education, 2004.
- [117] K. Arumugam, A. Godunov, D. Ranjan, B. Terzic and M. Zubair, Parallel Processing (ICPP), 2013 42nd International Conference on, 2013, pp. 486–491.
- [118] *The Hubbard Model: Its Physics and Mathematical Physics (Nato Science Series B)*, ed. D. Baeriswyl, D. K. Campbell, J. M. P. Carmelo, F. Guinea and E. Louis, Springer US, 1995, vol. 343, p. 407.
- [119] C. T., *Theory of Magnetism: International Max Planck Research School for Dynamical Processes in Atoms, Molecules and Solids*, Technische Univ. Dresden, Institute for Theoretical Physics, Dresden, Germany, 2015.
- [120] I. Mitxelena, M. Piris and M. Rodríguez-Mayorga, *J. Phys. Condens. Matter*, 2017, **29**, 425602.
- [121] I. Mitxelena, M. Piris and M. Rodríguez-Mayorga, *J. Phys. Condens. Matter*, 2018, **30**, 089501.
- [122] P. Knowles and N. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **111**, 315 – 321.

Bibliografia

- [123] P. J. Knowles and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 2396–2398.
- [124] G. S. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 366–367.
- [125] J. R. Hamilton, J. Tennyson, S. Huang and M. J. Kushner, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2017, **26**, 065010.
- [126] I. R. I. Akota, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **123**, 8861–8869.
- [127] K. Y. Du and D. W. Setser, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 2425–2435.
- [128] E. B. Andrews and R. F. Barrow, *Proc. Phys. Soc. Section A*, 1951, **64**, 481.
- [129] W. R. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 530–536.
- [130] G. A. Garcia, B. Gans, X. Tang, M. Ward, S. Batut, L. Nahon, C. Fittschen and J. Loison, *J. Electron. Spectrosc.*, 2015, **203**, 25–30.
- [131] J. Laane and J. R. Ohlsen, *Prog. Inorg. Chem.*, 1980, **27**, 465–513.
- [132] R. Lewicki, J. H. Doty, R. F. Curl, F. K. Tittel and G. Wysocki, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2009, **106**, 12587–12592.
- [133] J. C. Miller and R. N. Compton, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 22–29.
- [134] P. B. Alexandre, P. Ajith and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, 2017, **683**, 68–75.
- [135] Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, 1988, **121**, 361–369.
- [136] B. Yang, P. Zhang, C. Qu, P. C. Stancil, J. M. Bowman, N. Balakrishnan and R. C. Forrey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 28425–28434.
- [137] R. C. Forrey, J. F. Babb, P. C. Stancil and B. M. McLaughlin, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2018, **479**, 4727–4734.
- [138] M. Piris, *Phys. Rev. A*, 2019, **100**, 032508.
- [139] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007–1023.
- [140] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., 2nd edn., 1950.

10 Apéndice

10.1. Obtención de la MDR_p.

Suponga que se tiene un operador que actúa sobre p cuerpos simultáneamente y se obtiene el valor esperado con una función de onda que depende de N coordenadas:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \int dx_1 \dots dx_n \int dx'_1 \dots dx'_n \prod_i^n \delta(x_i - x'_i) \\ &\frac{1}{p!} \sum_{i>j>\dots>p} \hat{A}_{ij\dots p} \Psi(x'_1 \dots x'_N) \Psi^*(x_1 \dots x_N), \end{aligned} \quad (10.1)$$

en donde el operador $\hat{A}_{ij\dots p}$ es no multiplicativo y actúa sobre la parte real de la función de onda hasta la coordenada x'_p ; por otro lado, en este operador se está evitando el doble conteo. Si recorremos el operador hasta la integración de dx'_{p+1} obtenemos

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \int dx_1 \dots dx_n \int dx'_1 \dots dx'_p \prod_i^p \delta(x_i - x'_i) \\ &\frac{1}{p!} \sum_{i>j>\dots>p} \hat{A}_{ij\dots p} \int dx'_{p+1} \dots dx'_n \\ &\prod_{p+1}^n \delta(x_i - x'_i) \Psi(x'_1 \dots x'_p x'_{p+1} \dots x'_n) \Psi^*(x_1 \dots x_n), \end{aligned} \quad (10.2)$$

debido a que el operador es no multiplicativo la delta de Dirac puede actuar sobre las coordenadas x_{p+1} en adelante; la suma que actúa sobre el operador puede extraerse de los integrandos:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{p!} \sum_{i>j>\dots>p} \int dx_1 \dots dx_n \int dx'_1 \dots dx'_p$$

$$\prod_i^p \delta(x_i - x'_i) \hat{A}_{ij\dots p} \Psi(x'_1 \dots x'_p x_{p+1} \dots x_n) \Psi^*(x_1 \dots x_n), \quad (10.3)$$

Como el operador actúa sobre p partículas idénticas la suma puede expresarse como un factor binomial:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \binom{n}{p} \int dx_1 \dots dx_n \int dx'_1 \dots dx'_p \prod_i^p \delta(x_i - x'_i) \\ &\hat{A}_{ij\dots p} \Psi(x'_1 \dots x'_p x_{p+1} \dots x_n) \Psi^*(x_1 \dots x_n). \end{aligned} \quad (10.4)$$

Por lo tanto, puede agruparse la MDRp que coincide con el número de cuerpos sobre los cuales el operador actúa simultáneamente

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \int dx_1 \dots dx_p \int dx'_1 \dots dx'_p \prod_i^p \delta(x_i - x'_i) \hat{A}_{ij\dots p} \\ &\binom{n}{p} \int dx_{p+1} \dots dx_n \Psi(x'_1 \dots x'_p x_{p+1} \dots x_n) \Psi^*(x_1 \dots x_n), \end{aligned} \quad (10.5)$$

En la ecuación anterior se separó la integración en la parte no primada que va de $\int dx_{p+1} \dots dx_n$; con esto podemos generar un funcional que depende únicamente de p tetravectores

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \gamma^p \rangle &= \int dx_1 \dots dx_p \int dx'_1 \dots dx'_p \prod_i^p \delta(x_i - x'_i) \hat{A}_{ij\dots p} \\ &\gamma^p(x_1 \dots x_p, x'_1 \dots x'_p) \end{aligned} \quad (10.6)$$

La $\gamma^p(x_1 \dots x_p, x'_1 \dots x'_p)$ es la MDRp de un estado puro.

La importancia que tiene la ecuación anterior es que se está reduciendo el problema de N cuerpos al número de cuerpos sobre el que actúa el operador, sin necesidad de realizar alguna aproximación.

La MDRp se escribe:

$$\begin{aligned} \gamma^p(x_1 \dots x_p, x'_1 \dots x'_p) &= \binom{n}{p} \int dx_{p+1} \dots dx_n \\ &\Psi(x'_1 \dots x'_p x_{p+1} \dots x_n) \Psi^*(x_1 \dots x_n) \end{aligned} \quad (10.7)$$

10.2. Expansión Cumulante.

La expansión cumulante tiene su origen en la probabilidad y estadística. Se comienza con una función generadora de momentos en un espectro continuo de una variable aleatoria x , la cual se escribe:

$$\langle e^{kx} \rangle = \int e^{kx} p(x) dx. \quad (10.8)$$

Si existe un entorno $k = 0$, se pueden generar momentos de la distribución de probabilidad, en donde el n -ésimo momento de un espectro continuo se define como:

$$\langle x^n \rangle = \int x^n p(x) dx \quad (10.9)$$

Si se expande e^{kx} en series de Maclaurin y se sustituye en la ecuación (10.8), obtenemos

$$\langle e^{kx} \rangle = \int \sum_n \frac{k^n x^n}{n!} p(x) dx, \quad (10.10)$$

Haciendo un poco de algebra podemos expresar la expansión (10.10) en términos del n -ésimo momento (10.9)

$$\langle e^{kx} \rangle = \sum_n \frac{k^n}{n!} \langle x^n \rangle, \quad (10.11)$$

Derivando con respecto a k^n y evaluando en $k = 0$

$$\langle x^n \rangle = \left. \frac{d^n \langle e^{kx} \rangle}{dk^n} \right|_{k=0}. \quad (10.12)$$

La definción del cumulante es el logaritmo neperiano de la función generadora (10.8). En ese contexto la función generadora del cumulante es:

$$\langle x_{cum}^n \rangle = \left. \frac{d^n \ln \langle e^{kx} \rangle}{dk^n} \right|_{k=0} \quad (10.13)$$

El primer cumulante ($n = 1$) es la media, el segundo momento ($n = 2$) corresponde a la varianza y el tercer momento ($n = 3$) es el momento central. Momentos de orden superior a ($n > 3$) ya no son iguales a los momentos centrales.

Si generalizamos la expresión anterior (10.13) para más de una variable $\{x_i\}$ obte-

tenemos la siguiente expresión

$$\langle x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_n^{\alpha_n} \rangle = \frac{\partial^{\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n} \ln \langle \prod_i^n e^{k_i x_i} \rangle}{\partial k_1^{\alpha_1} \partial k_2^{\alpha_2} \dots \partial k_n^{\alpha_n}} \Bigg|_{k_1^{\alpha_1} = k_2^{\alpha_2} = \dots = k_n^{\alpha_n} = 0} \quad (10.14)$$

Sí queremos trasladar esta expresión estadística a la notación de la matriz de densidad que hemos utilizado, en el caso particular de querer expandir una MDR2, se utilizará como función generadora el cumulante de dos cuerpos y los momentos son los operadores de la MDR1 expandidos en una base dada:

$$\langle \Gamma_{pq}^1 \Gamma_{rs}^1 \rangle = \frac{\partial^2 \ln \langle \Psi | e^{k_{pq} \Gamma_{pq}^1} e^{k_{rs} \Gamma_{rs}^1} | \Psi \rangle}{\partial k_{pq} \partial k_{rs}} \Bigg|_{k_{pq} = k_{rs} = 0} \quad (10.15)$$

Derivando con respecto a k_{pq} y evaluando en cero obtenemos la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_{pq}^1 \Gamma_{rs}^1 \rangle = & - \frac{\partial \langle \Psi | e^{k_{pq} \Gamma_{pq}^1} | \Psi \rangle}{\partial k_{pq}} \Bigg|_{k_{pq}=0} + \frac{\partial \langle \Psi | e^{k_{rs} \Gamma_{rs}^1} | \Psi \rangle}{\partial k_{rs}} \Bigg|_{k_{rs}=0} \\ & + \frac{\partial^2 \langle \Psi | e^{k_{pq} \Gamma_{pq}^1} e^{k_{rs} \Gamma_{rs}^1} | \Psi \rangle}{\partial k_{pq} \partial k_{rs}} \Bigg|_{k_{pq} = k_{rs} = 0} \end{aligned} \quad (10.16)$$

en donde obtenemos la MDR2 mediante la MDR1 y un cumulante, el cual es ahora la variable desconocida.

10.3. Segunda Cuantización.

Para abordar la mecánica cuántica de muchos cuerpos existe una formulación alternativa a la de Schrödinger y a su vez equivalente. Esta formulación fue propuesta por Dirac y se llama segunda cuantización ó representación de número, la cual utiliza operadores de creación y aniquilación, que se definen como

$$a_p^\dagger |0\rangle = |\varphi_p\rangle \quad (10.17)$$

$$a_p |\varphi_p\rangle = |0\rangle, \quad (10.18)$$

En la ecuación (10.17) se está creando en el vacío el estado φ_p ; de forma análoga, en la ecuación (10.18) se está destruyendo el p -ésimo estado. Nótese que la representación del vacío corresponde a una representación de número, que es análoga a un determinante de Slater

$$a_p^\dagger |0_1, \dots, 0_p, \dots, 0_N\rangle = |\varphi_p\rangle \quad (10.19)$$

donde hay 0 partículas en el estado 1, 0 partículas en el p -ésimo estado y 0 partículas en el n -ésimo estado, y se está creando un estado de una partícula en el estado p . Podemos generalizar el ket a números de ocupación, teniendo n_p estados que estén formados por ceros o unos. Por el momento dejaremos de hablar de la representación de número y nos enfocaremos en las propiedades de los operadores de creación y aniquilación. Estos siguen un álgebra anticonmutativa, que se representa por los paréntesis cuadrados con un subíndice de suma. La anticonmutación es consecuencia de la antisimetría propia de las funciones de onda de los fermiones, los cuales siguen las siguientes reglas de anticonmutación

$$[a_p, a_q]_+ = 0 \quad (10.20)$$

$$[a_p^\dagger, a_q^\dagger]_+ = 0 \quad (10.21)$$

$$[a_p^\dagger, a_q]_+ = \delta_{pq} \quad (10.22)$$

Utilizando estas reglas de anticonmutación y generalizando la representación de número $|n_1, \dots, n_p, \dots, n_N\rangle$ (n_p , podemos reescribir la ecuación (10.19)

$$a_p^\dagger |n_1, \dots, n_p, \dots, n_N\rangle = (-1)^{\sum_{q < p} n_p} (1 - n_p) |n_1, \dots, 1_p, \dots, n_N\rangle, \quad (10.23)$$

donde $(-1)^{\sum_{q < p} n_p}$ es el factor de fase igual a 1 ó -1, dependiendo si es par o impar. Todo lo anterior implica si hay un fermión en el estado p -ésimo, el resultado de que actúe el operador a_p^\dagger es 0, es decir, no es posible poner otro fermión en ese estado, lo cual obedece el principio de exclusión de Pauli. Por otro lado si $n_p = 0$, el operador a_p^\dagger va a crear un fermión en el estado p .

La acción del operador de aniquilación a_p en un estado formado por n partículas se puede generalizar

$$a_p^\dagger |n_1, \dots, n_p, \dots, n_N\rangle = (-1)^{\sum_{q < p} n_p} n_p |n_1, \dots, 0_p, \dots, n_N\rangle. \quad (10.24)$$

10 Apéndice

Consideremos ahora el operador $a_p^\dagger a_p$ actuando en un estado arbitrario de base obtenemos

$$a_p^\dagger a_p |\dots, n_p, \dots\rangle = n_p |\dots, n_p, \dots\rangle. \quad (10.25)$$

Por lo tanto, el eigenvalor de este operador corresponde al número de ocupación; así pues se puede utilizar para contar los fermiones en un estado determinado de una partícula p . Considerando lo anterior podemos establecer que $a_p^\dagger a_p \equiv \hat{n}_p$. A su vez podemos definir el operador asociado al número total de electrones a través del siguiente operador

$$\hat{N} = \sum_p \hat{n}_p. \quad (10.26)$$

Otra de las ventajas de utilizar la representación de segunda cuantización es que se simplifica de forma considerable la evaluación de los elementos de matriz de un operador dado. En el caso de los operadores de uno y dos cuerpos en el formalismo de segunda cuantización podemos reescribir la ecuación (4.1) en segunda cuantización como

$$\hat{h}a_p^\dagger = c_p^\dagger, \quad (10.27)$$

Utilizando la representación de número del vacío tenemos:

$$\hat{h}a_p^\dagger |0\rangle = c_p^\dagger |0\rangle. \quad (10.28)$$

Expandiendo el operador transformado c_p^\dagger en términos del conjunto completo de operadores $\{a_p^\dagger\}$

$$c_p^\dagger |0\rangle = \sum_q c_{pq} a_q^\dagger |0\rangle. \quad (10.29)$$

Lo que falta por hacer es determinar los coeficientes de expansión $\{c_{pq}\}$ a través de la teoría de espacios vectoriales en las ecuaciones (10.27) con (10.29):

$$\hat{h}a_p^\dagger |0\rangle = \sum_q c_{pq} a_q^\dagger |0\rangle \quad (10.30)$$

Si multiplicamos la ecuación (10.30) por el operador de aniquilación por la izquierda

a_1 y llevando a cabo el producto escalar se obtiene el siguiente desarrollo:

$$\begin{aligned}\langle 0| a_1 \hat{h} a_p^\dagger |0\rangle &= \sum_q c_{pq} \langle 0| a_1 a_q^\dagger |0\rangle \\ \langle 0| a_1 \hat{h} a_p^\dagger |0\rangle &= \sum_q c_{pq} \langle 0| (\delta_{q1} - a_q^\dagger a_1) |0\rangle \\ \langle 0| a_1 \hat{h} a_p^\dagger |0\rangle &= c_{p1},\end{aligned}\tag{10.31}$$

donde los coeficientes de expansión c_{p1} son iguales a los elementos de matriz del operador \hat{h} . De la misma forma, si multiplicamos la ecuación (10.30) por el operador a_p y sumamos sobre ese índice, obtenemos el operador de número \hat{N} :

$$\hat{h} \sum_p a_p^\dagger a_p = \sum_{pq} c_{pq} a_q^\dagger a_p\tag{10.32}$$

Si utilizamos la definición del operador de número $\sum_p a_p^\dagger a_p = N$ y la definición de los coeficientes de expansión (10.31) obtenemos el operador de un cuerpo en términos de operadores de creación y aniquilación

$$\hat{h} = \sum_{pq} \langle 0| a_q \hat{h} a_p^\dagger |0\rangle a_q^\dagger a_p\tag{10.33}$$

Se debe dejar claro que la correspondencia entre el operador de un cuerpo en su representación de coordenadas y en segunda cuantización son equivalentes más no iguales. Si llevamos a cabo el valor esperado de este operador, con los operadores de segunda cuantización obtenemos:

$$\langle \hat{h} \rangle = \sum_{pq} \langle 0| a_q \hat{h} a_p^\dagger |0\rangle \langle a_q^\dagger a_p \rangle\tag{10.34}$$

Suponiendo que ahora estamos trabajando con un sistema de N electrones, análogamente, obtenemos la siguiente expresión:

$$\left\langle \sum_n \hat{h}_n \right\rangle = \sum_{pq} h_{pq} \langle a_q^\dagger a_p \rangle\tag{10.35}$$

Considerando el operador de interacción entre electrones obtenemos la representación

del operador de dos cuerpos en segunda cuantización:

$$\left\langle \sum_{nm} \hat{h}_{nm} \right\rangle = \sum_{pqrs} h_{pqrs} \langle a_p^\dagger a_q^\dagger a_r a_s \rangle \quad (10.36)$$

Con las expresiones (10.35) y (10.36) podemos representar cualquier operador de uno o dos fermiones. El último término de estas ecuaciones corresponde a la MDR1 y la MDR2, respectivamente. Por lo tanto, podemos reescribir estas ecuaciones en términos de los operadores de la MDR1 y MDR2 como

$$\left\langle \sum_n \hat{h}_n \right\rangle = \sum_{pq} h_{pq} \langle \hat{\Gamma}_{pq}^1 \rangle \quad (10.37)$$

$$\left\langle \sum_{nm} \hat{h}_{nm} \right\rangle = \sum_{pq} h_{pqrs} \langle \hat{\Gamma}_{pq,rs}^2 \rangle. \quad (10.38)$$

Finalmente, podemos escribir el Hamiltoniano electrónico en términos de los operadores de segunda cuantización y estos a su vez representarlos mediante la MDR1 y la MDR2.

10.4. Propiedades de la RDM2.

Para demostrar algunas propiedades que la MDR2 debe cumplir usaremos la representación en segunda cuantización, donde según la ecuación (10.38), su forma como operador en segunda cuantización puede escribirse como

$$\hat{\Gamma}_{pq,rs}^2 = \frac{1}{2} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r. \quad (10.39)$$

Para llevar a cabo una expansión en bloques de espín podemos escribir la MDR2 (10.39) con operadores de segunda cuantización, con un índice que tome en cuenta el espín mientras el otro rotula el espín orbital,

$$\hat{\Gamma}_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha 2} = \frac{1}{2} a_{p,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha}^\dagger a_{s,\alpha} a_{r,\alpha} \quad \hat{\Gamma}_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta 2} = a_{p,\alpha}^\dagger a_{q,\beta} a_{s,\beta}^\dagger a_{r,\alpha}, \quad (10.40)$$

donde el conjunto de los subíndices muestra el estado de la partícula.

Tomando en cuenta la representación del bloque de espín (10.40) paralelo para ob-

tener la reducción de orden de la MDR2, es necesario sumar con respecto al índice que denote el estado q en la ecuación del lado derecho de (10.40), y llevando a cabo la permutación de r y q obtenemos :

$$\sum_q \Gamma_{pq,rq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha 2} = \frac{1}{2} \sum_q \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} a_{r,\alpha} | \Psi \rangle = -\frac{1}{2} \sum_q \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha}^\dagger a_{r,\alpha} a_{q,\alpha} | \Psi \rangle$$

Si ahora permutamos el índice q y r del par creación-anihilación

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_q \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger (\delta_{rq} - a_{r,\alpha} a_{q,\alpha}^\dagger) a_{q,\alpha} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_q \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{r,\alpha} a_{q,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \sum_q \delta_{rq} \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

Tomando en cuenta la representación de número y sumando sobre el par $(a_{q,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha})$ podemos escribir

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{r,\alpha} \sum_q (a_{q,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha}) | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \sum_q \delta_{rq} \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} | \Psi \rangle \\ &= \frac{(N^\alpha - 1)}{2} \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{r,\alpha} | \Psi \rangle \\ & \sum_q \Gamma_{pq,rq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha 2} = \frac{(N^\alpha - 1)}{2} \Gamma_{pr}^{\alpha\alpha 1}, \end{aligned} \quad (10.41)$$

donde queda demostrada la reducción de orden del bloque paralelo.

Si procedemos de manera similar pero ahora con la MDR2 de espín antiparalelo

$$\sum_q \Gamma_{pq,rq}^{\alpha\beta,\alpha\beta 2} = \frac{1}{2} \sum_q \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{q,\beta}^\dagger a_{q,\beta} a_{r,\alpha} | \Psi \rangle$$

utilizando la representación de número y sumando en el par $a_{q,\beta}^\dagger a_{q,\beta}$ obtenemos

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger \sum_q (a_{q,\beta}^\dagger a_{q,\beta}) a_{r,\alpha} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} N^\beta \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{r,\alpha} | \Psi \rangle \\ & \sum_q \Gamma_{pq,rq}^{\alpha\beta,\alpha\beta 2} = \frac{N^\beta}{2} \Gamma_{pr}^{\alpha 1} \end{aligned} \quad (10.42)$$

Así, queda demostrada la suma parcial del bloque de la MDR2 antiparalelo.

Ya que se demostró la reducción de orden, la normalización es mucho más simple. Únicamente debemos utilizar las ecuaciones (10.42) y (10.42) y sumar sobre los índices p ; en el caso del bloque paralelo obtenemos

$$\sum_{pq} \Gamma_{pq,pq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha 2} = \frac{(N^\alpha - 1) N^\alpha}{2}, \quad (10.43)$$

Si hacemos lo mismo para la MDR2 de espines antiparalelos

$$\sum_{pq} \Gamma_{pq,pq}^{\alpha\beta,\alpha\beta 2} = \frac{N^\alpha N^\beta}{2} \quad (10.44)$$

Una vez que demostramos las reglas de reducción de orden y normalización, debe hacerse la expansión cumulante (5.8) y considerar la ecuación (5.11) para así imponer restricciones en la matriz $\Delta_{pq}^{\alpha\alpha}$

$$2 \sum_q \Lambda_{pq,rq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = n_p^\alpha (n_p - 1)^\alpha \delta_{pr}$$

$$\sum_q \Lambda_{pq,rq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = - \sum_q \Delta_{pq}^{\alpha\alpha} \delta_{pr} + \Delta_{pp}^{\alpha\alpha} \delta_{pr} = n_p^\alpha (n_p - 1)^\alpha \delta_{pr}$$

Podemos eliminar el δ_{pr}

$$- \sum_q \Delta_{pq}^{\alpha\alpha} + \Delta_{pp}^{\alpha\alpha} = n_p^\alpha (n_p - 1)^\alpha,$$

sí sustraemos el término diagonal del lado izquierdo Δ_{pp} y usamos la definición de agujero obtenemos:

$$\sum_q \Delta_{pq}^{\alpha\alpha} = n_p^\alpha \quad \Delta_{pp}^{\alpha\alpha} = (n_p^\alpha)^2. \quad (10.45)$$

Estas restricciones se cumplen con la propuesta del funcional PNOF5 y PNOF7 de espín polarizado.

Posteriormente considerando la propuesta para el cumulante antiparalelo (5.9) y la regla de suma parcial (5.12) para así restringir Δ y Π

$$\sum_q \Lambda_{pq,rq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} = 0$$

Sí utilizamos la propuesta del cumulante antiparalelo obtenemos

$$\sum_q -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\beta}}{2} \delta_{pr} \delta_{qq} + \frac{\Pi_{pr}}{2} \delta_{pq} \delta_{qr} = 0,$$

que puede reescribirse

$$\sum_q -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\beta}}{2} \delta_{pr} + \frac{\Pi_{pp}}{2} \delta_{pr} = 0,$$

Finalmente, podemos escribir la restricción sobre el bloque antiparalelo:

$$\sum_q \Delta_{pq}^{\alpha\beta} = \Pi_{pp},$$

Con lo anterior, hemos demostrado que la propuesta para PNOF5 y PNOF7 con espín polarizado cumple con la normalización de la MDR2 así como con el mapeo de MDR2 a MDR1.

La anstisimetría de las matrices ante la permutación de índices del cumulante paralelo permite establecer que

$$\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\alpha}}{2} (\delta_{pr} \delta_{qs} - \delta_{ps} \delta_{qr})$$

Permutando p por q obtenemos

$$-\frac{\Delta_{qp}^{\alpha\alpha}}{2} (\delta_{qr} \delta_{ps} - \delta_{qs} \delta_{pr}) = \frac{\Delta_{qp}^{\alpha\alpha}}{2} (\delta_{pr} \delta_{qs} - \delta_{ps} \delta_{qr}) = -\Lambda_{qp,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha}$$

Permutando r por s

$$\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} = -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\alpha}}{2} (\delta_{ps} \delta_{qr} - \delta_{pr} \delta_{qs}) = \frac{\Delta_{qp}^{\alpha\alpha}}{2} (\delta_{pr} \delta_{qs} - \delta_{ps} \delta_{qr}) = -\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha}$$

De esta manera, hemos demostrado que el cumulante paralelo es antisimétrico.

Si trabajamos con la antisimetría del cumulante antiparalelo

$$\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} = -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\beta}}{2} \delta_{pr} \delta_{qs} + \frac{\Pi_{pr}}{2} \delta_{pq} \delta_{rs}$$

Permutando índices con el mismo espín, q por r

$$\begin{aligned}\Lambda_{qp,rs}^{2\beta\alpha,\alpha\beta} &= -\frac{\Delta_{qp}^{\beta\alpha}}{2}\delta_{qr}\delta_{ps} + \frac{\Pi_{qr}}{2}\delta_{qp}\delta_{rs} = -\left(-\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\beta}}{2}\delta_{pr}\delta_{qs} + \frac{\Pi_{pr}}{2}\delta_{pq}\delta_{rs}\right) = -\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} \\ &-\frac{\Delta_{qp}^{\beta\alpha}}{2}\delta_{qr}\delta_{ps} = \frac{\Delta_{pq}^{\alpha\beta}}{2}\delta_{pr}\delta_{qs} \\ &\frac{\Pi_{qr}}{2}\delta_{qp}\delta_{rs} = -\frac{\Pi_{pr}}{2}\delta_{pq}\delta_{rs}\end{aligned}$$

Para demostrar que el cumulante de la MDR2 de espines paralelos es hermitiano, intercambiando los índices primados con los no primados

$$\begin{aligned}\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} &= -\frac{\Delta_{pq}}{2}(\delta_{pr}\delta_{qs} - \delta_{ps}\delta_{qr}) = (\Lambda_{rs,pq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha})^* \\ (\Lambda_{rs,pq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha})^* &= \left[-\frac{\Delta_{rs}^{\alpha\alpha}}{2}(\delta_{rp}\delta_{sq} - \delta_{rq}\delta_{ps})\right]^*\end{aligned}$$

debido a que la hermiticidad es distributiva, podemos escribir

$$\begin{aligned}(\Lambda_{rs,pq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha})^* &= -\left(\frac{\Delta_{rs}^{\alpha\alpha}}{2}\delta_{rp}\delta_{sq}\right)^* + \left(\frac{\Delta_{rs}^{\alpha\alpha}}{2}\delta_{rp}\delta_{sq}\right)^* \\ &= -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\alpha}}{2}\delta_{pr}\delta_{qs} + \frac{\Delta_{pq}^{\alpha\alpha}}{2}\delta_{ps}\delta_{qr} = -\frac{\Delta_{pq}}{2}(\delta_{pr}\delta_{qs} - \delta_{ps}\delta_{qr}) = \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha}\end{aligned}$$

Si realizamos el mismo procedimiento para el cumulante de MDR2 de espines paralelos

$$\begin{aligned}\Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} &= -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\beta}}{2}\delta_{pr}\delta_{qs} + \frac{\Pi_{pr}}{2}\delta_{pq}\delta_{rs} = (\Lambda_{rs,pq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta})^* \\ (\Lambda_{rs,pq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta})^* &= \left(-\frac{\Delta_{rs}^{\alpha\beta}}{2}\delta_{rp}\delta_{sq} + \frac{\Pi_{rp}}{2}\delta_{rs}\delta_{pq}\right)^* \\ &= \left(-\frac{\Delta_{rs}^{\alpha\beta}}{2}\delta_{rp}\delta_{sq}\right)^* + \left(\frac{\Pi_{rp}}{2}\delta_{rs}\delta_{pq}\right)^* \\ &= -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\beta}}{2}\delta_{pr}\delta_{qs} + \frac{\Pi_{pr}}{2}\delta_{pq}\delta_{rs} = \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta}.\end{aligned}$$

Con la hermiticidad, garantizamos que los eigenvalores de la MDR2 son reales.

10.5. Condiciones D, G y Q

Para demostrar estas restricciones, se expandirá cada uno de los bloques de las matrices \mathbf{G} y \mathbf{Q} tomando en cuenta el teorema de orden normal de Wick y la ortogonalidad del espín $\delta_{\alpha\alpha} = 1$ y $\delta_{\alpha\beta} = 0$. Aplicando el álgebra anticonmutativa en los operadores de segunda cuantización en la matriz $G_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta}$ obtenemos

$$\begin{aligned} G_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} &= \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{q,\beta} a_{s,\beta}^\dagger a_{r,\alpha} | \Psi \rangle = \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger \left(\delta_{sq} \delta_{\beta\beta} - a_{s,\beta}^\dagger a_{q,\beta} \right) a_{r,\alpha} | \Psi \rangle \\ &= \delta_{sq} \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{r,\alpha} | \Psi \rangle - \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{s,\beta}^\dagger a_{r,\alpha} a_{q,\beta} | \Psi \rangle. \end{aligned}$$

Haciendo lo mismo con el bloque $G_{pq,rs}^{\beta\beta,\beta\beta}$

$$\begin{aligned} G_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} &= \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} a_{s,\alpha}^\dagger a_{r,\alpha} | \Psi \rangle = \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger \left(\delta_{sq} - a_{s,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} \right) a_{r,\alpha} | \Psi \rangle \\ &= \delta_{sq} \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{r,\alpha} | \Psi \rangle - \langle \Psi | a_{p,\alpha}^\dagger a_{s,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} a_{r,\alpha} | \Psi \rangle. \end{aligned}$$

En ambos casos el primer término corresponde a la MDR1 y el segundo a la MDR2 de cada bloque, respectivamente.

Repetimos el mismo procedimiento pero ahora usando los bloques de la matriz $Q_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta}$,

$$Q_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{q,\beta} \left(a_{r,\alpha}^\dagger a_{s,\beta}^\dagger \right)^\dagger | \Psi \rangle = \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{q,\beta} a_{s,\beta}^\dagger a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle$$

Formando el conmutador $a_{q,\beta} a_{s,\beta}^\dagger$

$$= \langle \Psi | a_{p,\alpha} \left(\delta_{sq} \delta_{\beta\beta} - a_{s,\beta}^\dagger a_{q,\beta} \right) a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle = \delta_{sq} \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle - \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{s,\beta}^\dagger a_{q,\beta} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle$$

De aquí en adelante buscamos mandar los operadores de creación al final y los de aniquilación al frente, para así obtener la MDR2 y MDR1

$$\begin{aligned} &= \delta_{sq} \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle + \langle \Psi | a_{s,\beta}^\dagger a_{p,\alpha} a_{q,\beta} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle \\ &= \delta_{sq} \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle - \langle \Psi | a_{s,\beta}^\dagger a_{p,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger a_{q,\beta} | \Psi \rangle \\ &= \delta_{sq} \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle - \langle \Psi | a_{s,\beta}^\dagger \left(\delta_{pr} - a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} \right) a_{q,\beta} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

10 Apéndice

$$\begin{aligned}
&= \delta_{sq} \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle - \delta_{pr} \langle \Psi | a_{s,\beta}^\dagger a_{q,\beta} | \Psi \rangle + \langle \Psi | a_{s,\beta}^\dagger a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} a_{q,\beta} | \Psi \rangle \\
&= \delta_{sq} \langle \Psi | (\delta_{pr} - a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha}) | \Psi \rangle - \delta_{pr} \langle \Psi | a_{s,\beta}^\dagger a_{q,\beta} | \Psi \rangle + \langle \Psi | a_{s,\beta}^\dagger a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} a_{q,\beta} | \Psi \rangle,
\end{aligned}$$

Finalmente obtenemos la condición $Q_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta}$ en términos de la MDR1 y MDR2:

$$= \delta_{sq} \delta_{pr} - \delta_{sq} \langle \Psi | a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} | \Psi \rangle - \delta_{pr} \langle \Psi | a_{s,\beta}^\dagger a_{q,\beta} | \Psi \rangle + \langle \Psi | a_{s,\beta}^\dagger a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} a_{q,\beta} | \Psi \rangle$$

Para comenzar con el bloque $Q_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha}$ usamos la permutación del par $a_{q,\alpha} a_{s,\alpha}^\dagger$

$$Q_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{q,\alpha} a_{s,\alpha}^\dagger a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle = \langle \Psi | a_{p,\alpha} (\delta_{qs} - a_{q,\alpha} a_{s,\alpha}^\dagger) a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle$$

De nuevo, se busca permutar los operadores de tal forma que los operadores de creación quedan al final,

$$\begin{aligned}
&\langle \Psi | a_{p,\alpha} (\delta_{qs} - a_{s,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha}) a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle = \delta_{qs} \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle - \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{s,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle \\
&= \delta_{qs} \delta_{pr} - \delta_{qs} \langle \Psi | a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} | \Psi \rangle - \langle \Psi | a_{p,\alpha} a_{s,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle \\
&= \delta_{qs} \delta_{pr} - \delta_{qs} \langle \Psi | a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} | \Psi \rangle - \langle \Psi | (\delta_{ps} - a_{s,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha}) a_{q,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle \\
&= \delta_{qs} \delta_{pr} - \delta_{qs} \langle \Psi | a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} | \Psi \rangle - \delta_{ps} \langle \Psi | a_{q,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle + \langle \Psi | a_{s,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} a_{q,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle \\
&= \delta_{qs} \delta_{pr} - \delta_{qs} \langle \Psi | a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} | \Psi \rangle - \delta_{ps} \delta_{qr} + \delta_{ps} \langle \Psi | a_{r,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} | \Psi \rangle + \langle \Psi | a_{s,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} a_{q,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger | \Psi \rangle \\
&= \delta_{qs} \delta_{pr} - \delta_{qs} \langle \Psi | a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} | \Psi \rangle - \delta_{ps} \delta_{qr} + \delta_{ps} \langle \Psi | a_{r,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} | \Psi \rangle \\
&\quad + \delta_{qr} \langle \Psi | a_{s,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} | \Psi \rangle - \langle \Psi | a_{s,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} a_{r,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} | \Psi \rangle \\
&= \delta_{qs} \delta_{pr} - \delta_{qs} \langle \Psi | a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} | \Psi \rangle - \delta_{ps} \delta_{qr} + \delta_{ps} \langle \Psi | a_{r,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} | \Psi \rangle \\
&\quad + \delta_{qr} \langle \Psi | a_{s,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} | \Psi \rangle - \delta_{pr} \langle \Psi | a_{s,\alpha}^\dagger a_{q,\alpha} | \Psi \rangle + \langle \Psi | a_{s,\alpha}^\dagger a_{r,\alpha}^\dagger a_{p,\alpha} a_{q,\alpha} | \Psi \rangle.
\end{aligned}$$

Una vez que obtenemos las expresiones correspondientes a las condiciones \mathbf{G} y \mathbf{Q} , podemos expresar los valores esperados en términos de bloques paralelos y antiparalelos de la MDR1 y MDR2

$$\begin{aligned}
G_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} &= \frac{1}{2} \delta_{sq} \Gamma_{pr}^{1\alpha\alpha} - \Gamma_{ps,rq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta}, \\
G_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} &= \frac{1}{2} \delta_{sq} \Gamma_{pr}^{1\alpha\alpha} - \Gamma_{ps,rq}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha},
\end{aligned}$$

$$Q_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\delta_{sq}\delta_{pr} - \delta_{sq}\Gamma_{pr}^{1\alpha\alpha} - \delta_{pr}\Gamma_{sq}^{1\beta\beta}) + \Gamma_{sr,pq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta},$$

$$Q_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \frac{1}{2} (\delta_{qs}\delta_{pr} - \delta_{sq}\Gamma_{pr}^{1\alpha\alpha} - \delta_{ps}\delta_{qr} + \delta_{ps}\Gamma_{rq}^{1\alpha\alpha} + \delta_{qr}\Gamma_{sp}^{1\alpha\alpha} - \delta_{pr}\Gamma_{sq}^{1\alpha\alpha}) + \Gamma_{sr,pq}^{2\alpha\beta,\alpha\beta}.$$

Para poder restringir las matrices Δ y Π , deben expresarse en la forma diagonal de la MDR1 $\Gamma_{sp}^1 = n_p\delta_{sp}$, y llevamos a cabo la expansión cumulante de la MDR2. Considerando lo anterior, los bloques **G** toman la siguiente forma

$$G_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = \frac{1}{2}n_p\delta_{sq}\delta_{pr} - \frac{1}{2}n_p n_q \delta_{pr}\delta_{qs} - \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} \geq 0,$$

$$G_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \frac{1}{2}n_p\delta_{sq}\delta_{pr} - \frac{n_p n_q}{2} (\delta_{pr}\delta_{qs} - \delta_{ps}\delta_{qr}) - \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} \geq 0.$$

Los bloques **Q** en principio parecen más complejos

$$Q_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\delta_{sq}\delta_{pr} - n_p\delta_{sq}\delta_{pr} - n_q\delta_{pr}\delta_{sq})$$

$$+ \frac{1}{2}n_p n_q \delta_{pr}\delta_{qs} + \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\beta,\alpha\beta} \geq 0,$$

$$Q_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \frac{1}{2} (\delta_{qs}\delta_{pr} - n_p\delta_{sq}\delta_{pr} - \delta_{ps}\delta_{qr} + n_q\delta_{ps}\delta_{rq}$$

$$+ n_p\delta_{qr}\delta_{sp} - n_q\delta_{pr}\delta_{sq}) - \frac{n_p n_q}{2} (\delta_{pr}\delta_{qs} - \delta_{ps}\delta_{qr}) + \Lambda_{pq,rs}^{2\alpha\alpha,\alpha\alpha} \geq 0.$$

Ya que tenemos las condiciones escritas en términos de deltas de Kroneker y números de ocupación, sustituimos la reconstrucción del cumulante (4.26) (4.27) propuesta por Piris, en las expresiones anteriores

$$G_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = \frac{1}{2}n_p\delta_{sq}\delta_{pr} - \left(\frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2} \right) \delta_{pr}\delta_{qs} - \frac{\Pi_{pr}}{2} \delta_{ps}\delta_{qr} \geq 0, \quad (10.46)$$

$$G_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \frac{1}{2}n_p\delta_{sq}\delta_{pr} - \left(\frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2} \right) (\delta_{pr}\delta_{qs} - \delta_{ps}\delta_{qr}) \geq 0, \quad (10.47)$$

$$Q_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\delta_{sq}\delta_{pr} - n_p\delta_{sq}\delta_{pr} - n_q\delta_{pr}\delta_{sq})$$

$$+ \left(\frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2} \right) \delta_{pr}\delta_{qs} + \frac{\Pi_{pr}}{2} \delta_{ps}\delta_{qr} \geq 0, \quad (10.48)$$

$$Q_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \frac{1}{2} (\delta_{qs}\delta_{pr} - n_p\delta_{sq}\delta_{pr} - \delta_{ps}\delta_{qr} + n_q\delta_{ps}\delta_{rq}$$

$$+n_p\delta_{qr}\delta_{sp} - n_q\delta_{pr}\delta_{sq}) + \left(\frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2}\right) (\delta_{pr}\delta_{qs} - \delta_{ps}\delta_{qr}) \geq 0. \quad (10.49)$$

En las matrices anteriores, lo que se busca es despejar las matrices Δ y Π en cada una de ellas, para así poder garantizar que la reconstrucción del cumulante cumple con las condiciones necesarias de la MDR2. Comenzando con los bloques $\mathbf{1X1}$, de los cuales pueden obtenerse restricciones de forma analítica.

Hasta ahora no se ha hablado de la matriz \mathbf{D} , ya que $\mathbf{D} = \Gamma^2$. Por tanto, si llevamos a cabo la expansión cumulante y posteriormente la reconstrucción de Piris obtenemos las desigualdades para los bloque paralelos:

$$D_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \left(\frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2}\right) (\delta_{pr}\delta_{qs} - \delta_{ps}\delta_{qr}) \geq 0,$$

Para hacer la diagonalización hacemos los índices $r = p$ y $s = q$

$$(n_p n_q - \Delta_{pq}) (1 - \delta_{pq}) \geq 0, \quad (10.50)$$

Considerando que $p \neq q$ obtenemos la restricción:

$$n_p n_q - \Delta_{pq} \geq 0, \quad (10.51)$$

Llevando a cabo el mismo procedimiento con el bloque antiparalelo

$$D_{pq,rs}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = \left(\frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2}\right) \delta_{pr}\delta_{qs} - \frac{\Pi_{pr}}{2} \delta_{ps}\delta_{qr} \geq 0,$$

$$D_{pq,pq}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = n_p n_q - \Delta_{pq} - \Pi_{pp}\delta_{pq} \geq 0. \quad (10.52)$$

Considerando que para todo $p \neq q$ obtenemos la misma restricción que para $D_{pq,rs}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha}$.

Con las restricciones (10.51) y (10.52) podemos garantizar que la probabilidad de encontrar un par electrónico es positiva definida.

Con respecto a la condición de positividad de la matriz \mathbf{G} , por el momento trabajaremos con el bloque de espines paralelos; el bloque antiparalelo lo dejaremos al final. Así pues, igualando los índices $r = p$ y $s = q$ en el bloque paralelo, obtenemos

$$G_{pq,pq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = \frac{1}{2} n_p \delta_{qq} \delta_{pp} - \left(\frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2}\right) (1 - \delta_{pq}) \geq 0$$

donde para $p \neq q$ obtenemos

$$\begin{aligned} n_p - n_p n_q + \Delta_{pq} &\geq 0 \\ n_p h_q - \Delta_{pq} &\geq 0. \end{aligned} \tag{10.53}$$

Para diagonalizar el bloque paralelo de la matriz **Q** hacemos los índices $r = p$ y $s = q$

$$\begin{aligned} Q_{pq,pq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} &= \frac{1}{2} (\delta_{qq}\delta_{pp} - n_p\delta_{qq}\delta_{pp} - \delta_{pq}\delta_{qp} + n_q\delta_{pq}\delta_{qp} \\ &+ n_p\delta_{qp}\delta_{qp} - n_q\delta_{pp}\delta_{qq}) + \left(\frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2} \right) (\delta_{pp}\delta_{qq} - \delta_{pq}\delta_{qp}) \geq 0. \end{aligned}$$

Llevando a cabo la operación de la delta de Kronecker y considerando que $p \neq q$, obtenemos

$$\begin{aligned} Q_{pq,pq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} &= \frac{1}{2} (1 - n_p - n_q) + \left(\frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2} \right) \geq 0, \\ Q_{pq,pq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} &= \frac{1 - n_p - n_q + n_p n_q - \Delta_{pq}}{2} \geq 0, \end{aligned}$$

Utilizando la definición de agujero $h_p = 1 - n_p$ y factorizando tenemos el resultado final

$$Q_{pq,pq}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} = h_p h_q - \Delta_{pq} \geq 0, \tag{10.54}$$

en donde podemos ver que esta restricción nos dice que la probabilidad de encontrar dos agujeros es positivo definida y la matriz Δ la debe cumplir.

Efectuando el mismo procedimiento pero ahora para el bloque antiparalelo de la matriz **Q** y eliminando algunas deltas de Kronecker

$$Q_{pq,pq}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = 1 - n_p + n_p n_q - n_q - \Delta_{pq} + \Pi_{pp} \geq 0,$$

Factorizando para obtener el par de agujeros

$$1 - n_p + (n_p - 1) n_q - \Delta_{pq} + \Pi_{pp} \geq 0$$

$$(1 - n_p) (1 - n_q) - \Delta_{pq} + \Pi_{pp} \geq 0$$

$$h_p h_q - \Delta_{pq} + \Pi_{pp} \geq 0 \quad \forall \quad p \neq q$$

10 Apéndice

Por último, para llevar a cabo la condición **G** de espines antiparalelos, debemos considerar que esta consiste en bloques de **2X2**, donde cada elemento es un bloque **1X1**

$$\begin{pmatrix} G_{pq,pq}^{\alpha\beta,\alpha\beta} & G_{pq,qp}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \\ G_{qp,pq}^{\alpha\beta,\alpha\beta} & G_{qp,qp}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \end{pmatrix} \geq 0. \quad (10.55)$$

Para construir cada elemento de esta matriz debemos usar la ecuación (10.46) y cambiar los índices de acuerdo a (10.55) y de esta forma obtener

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}n_p - \frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2} & -\frac{\Pi_{pq}}{2} \\ -\frac{\Pi_{qp}}{2} & \frac{1}{2}n_q - \left(\frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2}\right) \end{pmatrix} \geq 0.$$

Para diagonalizar, debemos extraer el eigenvalor ϱ de la matriz anterior

$$DET \begin{bmatrix} \frac{1}{2}n_p - \frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2} - \varrho & -\frac{\Pi_{pq}}{2} \\ -\frac{\Pi_{qp}}{2} & \frac{1}{2}n_q - \left(\frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2}\right) - \varrho \end{bmatrix} \geq 0,$$

Expandiendo el determinante obtenemos el polinomio característico

$$\left(\frac{1}{2}n_p - \frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2} - \varrho\right) \left(\frac{1}{2}n_q - \left(\frac{n_p n_q - \Delta_{pq}}{2}\right) - \varrho\right) - \frac{\Pi_{qp}^2}{4} \geq 0.$$

Lo que resta por hacer es reordenar términos para poder obtener una ecuación de segundo grado teniendo como variable (ϱ)

$$\varrho^2 - \varrho \left(\frac{n_p h_q + h_p n_q - 2\Delta_{pq}}{2}\right) + \left(\frac{n_p h_q - \Delta_{pq}}{2}\right) \left(\frac{h_p n_q - \Delta_{pq}}{2}\right) - \frac{\Pi_{qp}^2}{4}$$

Para verificar que el bloque de espines antiparalelos de la matriz **G** es positivo definido, cada uno de los eigenvalores debe ser mayor o igual a cero

$$\varrho = -\frac{1}{2} \left(\frac{n_p h_q + h_p n_q - 2\Delta_{pq}}{2}\right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{n_p h_q + h_p n_q - 2\Delta_{pq}}{2}\right)^2 + (n_p h_q - \Delta_{pq})(n_q h_p - \Delta_{pq}) - \Pi_{qp}^2}$$

Considerando que las raíces del binomio deben ser igual a 0 y haciendo algo de álgebra

obtenemos

$$n_p h_q n_q h_p + (n_p h_q + h_p n_q) \Delta_{pq} + \Delta_{pq}^2 + \Pi_{pq}^2 \geq 0 \quad (10.56)$$

El primer término corresponde a la interacción de los pares de Cooper. Lo que se busca es despejar la matriz Π_{pq} y hacer $\Delta_{pq} = 0$, para así tener una restricción en la matriz Π_{pq} que dependa de los números de ocupación.

10.6. Valor Esperado de \hat{S}^2 .

De acuerdo a Dirac, el valor esperado del operador \hat{S}^2 puede calcularse con los elementos diagonales de la MDR2

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = -\frac{N(N-4)}{2} + \int dx_1 dx_2 \Gamma^2(x_1, x_2, x_1, x_2), \quad (10.57)$$

Llevando a cabo la expansión en bloques de espín de la MDR2 (4.13) obtenemos

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = -\frac{N(N-4)}{2} + \sum_{kl} \left(D_{kl,kl}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} + D_{kl,kl}^{\beta\beta,\beta\beta} - 2D_{kl,kl}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \right),$$

Reescribiendo la MDR2 en términos de la MDR1 y el cumulante y posteriormente factorizando

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}^2 \rangle = & -\frac{N(N-4)}{2} + \sum_{kl} \left(\frac{1}{2} n_k^\alpha n_l^\alpha (1 - \delta_{lk} \delta_k) + \lambda_{kl,kl}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} + \frac{1}{2} n_k^\beta n_l^\beta (1 - \delta_{lk} \delta_k) + \lambda_{kl,kl}^{\beta\beta,\beta\beta} \right) \\ & - \sum_{kl} \left(\frac{n_k^\alpha n_k^\beta}{2} + \lambda_{kl,kl}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \right), \end{aligned}$$

Evaluando las deltas de Kroneker y agrupando algunos términos tenemos

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}^2 \rangle = & -\frac{N(N-4)}{2} + \sum_{kl} \frac{1}{2} n_k^\alpha n_l^\alpha - \sum_k \frac{1}{2} n_k^\alpha n_k^\alpha + \sum_{kl} \lambda_{kl,kl}^{\alpha\alpha,\alpha\alpha} + \\ & \sum_{kl} \frac{1}{2} n_k^\beta n_l^\beta - \sum_k \frac{1}{2} n_k^\beta n_k^\beta + \sum_{kl} \lambda_{kl,kl}^{\beta\beta,\beta\beta} - \sum_k \frac{n_k^\alpha n_k^\beta}{2} - \sum_{kl} \lambda_{kl,kl}^{\alpha\beta,\alpha\beta}, \end{aligned}$$

Si reemplazamos los cumulantes paralelos por la propuesta de Piris y agrupando

algunos términos obtenemos

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}^2 \rangle = & -\frac{N(N-4)}{2} + \frac{1}{2} \sum_{kl} n_k^\alpha n_l^\alpha - \frac{1}{2} \sum_k n_k^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{kl} n_k^\beta n_l^\beta - \frac{1}{2} \sum_k n_k^\beta \\ & - \sum_k \frac{n_k^\alpha n_k^\beta}{2} - \sum_{kl} \lambda_{kl,kl}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \end{aligned}$$

Desarrollando cada una de las sumas sobre los números de ocupación y tomando en cuenta que $N = N^\alpha + N^\beta$ tenemos

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}^2 \rangle = & -\left(\frac{N^{\alpha 2}}{4} + \frac{N^\alpha N^\beta}{2} + \frac{N^{\beta 2}}{4} + N^\alpha + N^\beta \right) + \frac{N^{\alpha 2}}{2} - \frac{N^\alpha}{2} + \frac{N^{\beta 2}}{2} - \frac{N^\beta}{2} \\ & - \sum_k \frac{n_k^\alpha n_k^\beta}{2} - \sum_{kl} \lambda_{kl,kl}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \end{aligned}$$

Factorizando obtenemos la siguiente expresión

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = \frac{(N^\alpha - N^\beta)^2}{4} + \frac{N^\alpha - N^\beta}{2} + N^\beta - \sum_k \frac{n_k^\alpha n_k^\beta}{2} - \sum_{kl} \lambda_{kl,kl}^{\alpha\beta,\alpha\beta}. \quad (10.58)$$

Tomando en cuenta que uno de los ansatz que utilizamos es $N^\alpha > N^\beta$, donde la proyección de espín puede calcularse

$$S = \frac{N^\alpha - N^\beta}{2}. \quad (10.59)$$

Utilizando la ecuación (10.58) en (10.59) y factorizando S

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}^2 \rangle = & S^2 + S + N^\beta - \sum_k \frac{n_k^\alpha n_k^\beta}{2} - \sum_{kl} \lambda_{kl,kl}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \\ = & S(S+1) + N^\beta - \sum_k \frac{n_k^\alpha n_k^\beta}{2} - \sum_{kl} \lambda_{kl,kl}^{\alpha\beta,\alpha\beta} \end{aligned}$$

donde podemos ver que, para que no haya contaminación de espín la suma de los tres términos de la derecha deben ser iguales a 0, para así obtener el siguiente sistema de ecuaciones

$$2 \sum_k \lambda_{kl,kl}^{\alpha\beta,\alpha\beta} = n_k^\beta - n_k^\alpha n_k^\beta \quad (10.60)$$

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = S(S + 1). \quad (10.61)$$

Para preservar el espín total debemos imponer la restricción (10.60) al cumulante antiparalelo.