





UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Extensión teórica e implementación computacional del método CCSD(T) en el marco de la teoría APMO**

**Carlos Andrés Ortiz Mahecha**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
2017

# **Extensión teórica e implementación computacional del método CCSD(T) en el marco de la teoría APMO**

**Carlos Andrés Ortiz Mahecha**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Química**

Director(a):  
Andrés Reyes Velasco, Ph.D.

Línea de Investigación:  
Química Teórica  
Grupo de Investigación:  
Química Cuántica y Computacional

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
2017



## **Dedicatoria**

A mi madre y mi hermano, por ser la razón de mi existencia.

*"The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation."*

*"Las leyes físicas subyacentes necesarias para la teoría matemática de una gran parte de la física y la totalidad de la química son completamente conocidas, y la dificultad es solo que la aplicación exacta de estas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas para ser solubles. Por lo tanto, resulta deseable que se desarrollen métodos prácticos aproximados de aplicación de la mecánica cuántica, lo que puede conducir a una explicación de las principales características de los sistemas atómicos complejos sin demasiados cálculos."*

**Paul Dirac**

---

## Resumen

En este trabajo, se presenta el desarrollo de la extensión teórica de Coupled Cluster con excitaciones sencillas y dobles (CCSD) bajo el esquema del Orbital Molecular para cualquier Partícula (APMO), por medio de la versión modificada de la biblioteca SymPy [1] la cual es capaz de manipular operadores de segunda cuantización para múltiples especies. Adicionalmente, se expone la extensión teórica de APMO/CCSD con excitaciones triples perturbativas bajo la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (APMO/CCSD(T)). Ambas extensiones teóricas fueron implementadas en el paquete computacional LOWDIN [2]. Con el objetivo de probar la implementación, se hizo la validación con respecto a GAMESS y GAUSSIAN obteniendo correlación lineal. Finalmente, se calcularon energías de enlace positrónico para varios sistemas.

**Palabras clave:** Energía de enlace positrónico (EEPs), Coupled Cluster con excitaciones sencillas y dobles bajo el esquema APMO(APMO/CCSD), APMO/CCSD con excitaciones triples perturbativas (APMO/CCSD(T)), Esquema del Orbital Molecular para Cualquier Partícula (APMO).

## Abstract

Equations of Coupled Cluster Singles and Doubles (CCSD) under the Any Particle Molecular Orbital (APMO) framework, have been derived by using an extended version of SymPy package [1] which is able to manipulate second-quantized operators for multiple quantum species. Additionally, APMO/CCSD equations have been extended to perturbative triples excitations under Many-Body Perturbation Theory (APMO/CCSD(T)).

Both APMO/CCSD and APMO/CCSD(T) extensions have been implemented in the LOWDIN quantum chemistry package [2]. In order to test our implementation, we have benchmarked it against Gaussian and Gamess obtaining linear correlation. Finally, we have calculated positron binding energy for several systems.

**Keywords:** positron binding energy (PBEs), Coupled Cluster Singles and Double under APMO framework APMO(APMO/CCSD), APMO/CCSD with perturbative triples excitations (APMO/CCSD(T)), Any Particle Molecular Orbital framework (APMO)

# Contenido

Resumen	VII
Lista de símbolos	XI
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Teoría</b>	<b>3</b>
2.1. Conceptos preliminares . . . . .	3
2.1.1. Segunda Cuantización . . . . .	3
2.1.2. Teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT) . . . . .	5
2.2. Coupled Cluster . . . . .	9
2.2.1. Planteamiento de las ecuaciones . . . . .	9
2.2.2. Métodos de segunda cuantización para la derivación de las ecuaciones . . . . .	12
2.2.3. Formalismo de Partícula-Hueco . . . . .	15
2.2.4. Derivación de CCSD . . . . .	16
2.2.5. Factorización de CCSD . . . . .	28
2.2.6. Derivación de CCSD(T) por MBPT . . . . .	31
2.3. Teoría del Orbital molecular para cualquier partícula (APMO) . . . . .	35
2.3.1. Ecuaciones bajo el esquema multicomponente . . . . .	36
2.3.2. Segunda cuantización en la teoría APMO . . . . .	37
<b>3. Desarrollo teórico</b>	<b>39</b>
3.1. Extensión de Coupled Cluster para la teoría APMO . . . . .	39
3.2. Derivación de las ecuaciones de APMO/CCSD . . . . .	41
3.2.1. Introducción al software: SymPyMaq . . . . .	45
3.2.2. Ecuaciones de la energía de APMO/CCSD . . . . .	46
3.2.3. Ecuaciones de las amplitudes de APMO/CCSD . . . . .	47
3.2.4. Factorización de APMO/CCSD para la implementación computacional . . . . .	47
3.2.5. Derivación de APMO/CCSD(T) por MBPT . . . . .	50
3.3. Resumen del desarrollo teórico . . . . .	57
<b>4. Desarrollo de software</b>	<b>58</b>
4.1. Programación de algebra simbólica computacional . . . . .	58
4.1.1. Extensión de SymPy bajo el esquema APMO . . . . .	58
4.1.2. Desarrollo de SymPyMaq . . . . .	61
4.2. Ejecución de SymPyMaq . . . . .	68
4.2.1. Aplicación de SymPyMaq en la derivación de ecuaciones de APMO/CC . . . . .	68

---

4.3. Implementación en el programa LOWDIN . . . . .	71
4.3.1. Desarrollo del módulo LOWDIN-CC . . . . .	72
4.3.2. Sección APMO/CCSD . . . . .	74
4.3.3. Sección APMO/CCSD(T) . . . . .	76
4.3.4. Aplicación del módulo Coupled Cluster . . . . .	76
4.4. Validación . . . . .	79
<b>5. Aplicaciones</b>	<b>83</b>
5.1. SymPyMaq . . . . .	83
5.1.1. Operador Hamiltoniano de APMO bajo una perturbación . . . . .	83
5.2. <i>LOWDIN-CC</i> . . . . .	84
5.2.1. Cálculos en sistemas con multiples especies cuánticas . . . . .	84
5.2.2. Contribución de la energía de correlación interespecie $[CN \cdots H \cdots NC]^-$ .	89
<b>6. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>91</b>
6.1. Conclusiones . . . . .	91
6.2. Perspectivas . . . . .	91
<b>A. Expansión de Hausdorff para el Hamiltoniano normalmente ordenado y el operador Cluster</b>	<b>93</b>
<b>B. Ecuaciones de las amplitudes de APMO/CCSD</b>	<b>94</b>
<b>C. Ecuaciones intermedias para las amplitudes de APMO/CCSD y operadores multicomponente de excitación efectivos para dos y tres partículas</b>	<b>98</b>
<b>D. Representación jerárquica de los módulos y los programas de la biblioteca SymPy102</b>	
<b>E. Fragmentos del código principal de SymPyMaq conocido como <code>secondquant-anyp.py</code></b>	<b>104</b>
<b>F. Resultados de la validación electrónica</b>	<b>108</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>112</b>

# Lista de códigos fuente

1.	Identificación de productos de operadores entre especies cuánticas. . . . .	63
2.	Clasificación de los símbolos en los resultados intermedios. . . . .	63
3.	Asignación predeterminada de tipo de especie cuántica. . . . .	64
4.	Condición de reordenamiento de la secuencia de operadores. . . . .	64
5.	Evaluación de deltas de Kronecker para especies cuánticas diferentes - primera versión . . . . .	65
6.	Evaluación de deltas de Kronecker para especies cuánticas diferentes - segunda versión . . . . .	66
7.	Ecuaciones de energía de cuarto y quinto orden . . . . .	83
8.	Evaluación de términos “dummies” para especies cuánticas diferentes . . . . .	104

# Lista de símbolos

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
Aproximación del orbital molecular para cualquier partícula	APMO, Any Particle Molecular Orbital
Born-Oppenheimer	BO
Campo autoconsistente	SCF, Self Consistent Field
Coupled-Cluster	CC
Coupled Cluster con excitaciones sencillas y dobles	CCSD
Coupled Cluster bajo el esquema APMO	APMO/CC
Coupled Cluster con excitaciones triples perturbativas	CCSD(T)
Coupled Cluster sencillas y dobles bajo el esquema APMO	APMO/CCSD
Coupled Cluster con excitaciones triples perturbativas bajo el esquema APMO	APMO/CCSD(T)
Distancia internuclear de equilibrio	$R_{eq}$
Ecuaciones de movimiento para Coupled Cluster	EOM-CC
Energía de enlace positrónico	EETs, Positron binding energy
Energía de enlace de protón	EET, Proton binding energy
Energía total	$E_T$
Espectroscopia de aniquilación de positrones	PAS, Positron Annihilation Spectroscopy
Full configuration interaction	FCI
Funciones tipo gaussianas	GTF, Gaussian type functions
Hartree-Fock	HF
Interacción de configuraciones	CI, Configuration Interaction
Método de momentos de las ecuaciones de Coupled Cluster	MMCC
Mínimo global	GM, Global minimum
Nuclear orbital plus molecular orbital	NOMO
Nuclear-electronic orbital	NEO
Orbital molecular	OM
Orbital molecular multicomponente	MCMO, Multicomponent Molecular Orbital
Positrón	$e^+$
Positronio	Ps
Molécula de dipositronio	$Ps_2$
Symbolic Python	<i>SymPy</i>
Symbolic Python Maquinola	<i>SympyMaq</i>

---

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
Superficie de energía Potencial	SEP
Teoría de perturbaciones de muchos cuerpos	MBPT
Teoría de perturbaciones Møller-Plesset de segundo orden	MP2
Teoría generalizada de propagadores	PT
Tomografía de emisión de positrones	PET, Positron Emission Tomography

# 1. Introducción

Los métodos multicomponente son capaces de operar simultáneamente funciones de onda de diferentes tipos de partículas cuánticas. Entre las teorías más destacadas basadas en orbitales moleculares se encuentra la del orbital molecular multi-componente (MCMO) [3], la del orbital nuclear más orbital molecular (NOMO) [4], la del orbital nuclear y electrónico (NEO) [5] y la teoría del orbital molecular para cualquier partícula (APMO) [2], desarrollada en el grupo de Química Cuántica y Computacional (QCC). Bajo esta última metodología se ha extendido el método Hartree-Fock (APMO/HF) y algunos métodos post-Hartree-Fock (post-HF) como teoría de perturbaciones de segundo orden Møller-Plesset (APMO/MP2) [2], propagador para cualquier partícula (APMO/PT) [6] e interacción de configuraciones completa (APMO/FCI). Todos estos métodos han sido incluidos en el paquete computacional LOWDIN [2].

La importancia de los métodos post-HF se debe a su capacidad de recuperar energía de correlación, esta energía es la diferencia entre la solución por el método Hartree-Fock (HF) y la solución exacta de la ecuación de Schrödinger [7]. Para ilustrar la relevancia de la energía de correlación tenemos el caso del sistema  $LiH/e^+$ , donde la energía de correlación es el 84,74% de la energía de enlace positrónico (EEPs) total [8–10]. Así mismo, una de las grandes dificultades para obtener valores de energía exactos en sistemas que contienen núcleos descritos cuánticamente, positrones o muones, se debe a una mala descripción de la energía de correlación [10, 11]. Es por eso que los reportes de energías y propiedades relacionadas con estos sistemas son limitados y se centran en el empleo de métodos post-HF [12–14].

Actualmente la teoría Coupled Cluster (CC) es el método más adecuado para la descripción de la energía de correlación para sistemas moleculares electrónicos, en tiempos computacionales razonables [15–17]. Debido al formalismo matemático de CC existen diferentes metodologías las cuales están diferenciadas por el tipo de excitaciones que presentan. Estas excitaciones hacen referencia al cambio de  $n$  partículas de un orbital ocupado a uno virtual lo que se conoce como excitaciones sencillas, dobles o de mayor número de partículas. Entre estas diferentes metodologías dentro de la teoría CC, las más destacadas tienen en común el uso de excitaciones sencillas, dobles y triples, asimismo hay niveles de excitaciones cuádruples, quíntuples entre otros, pero debido a su elevada complejidad y costo computacional no son ampliamente utilizados. Para esto, se han desarrollado métodos que describen excitaciones de más de dos partículas como perturbaciones tipo Møller-Plesset a un costo computacional bajo. Tal es el caso de la inclusión de excitaciones triples (CCSDT) y de excitaciones triples perturbativas (CCSD(T)) que implica un costo computacional (con respecto al número de funciones base  $n$ ) de  $n^8$  para el primer caso mientras que en segundo es de  $n^6 - n^7$  [18, 19]. En consecuencia, en el área de química cuántica y química computacional [16], se ha considerado como método estándar post-Hartree-Fock para estructura electrónica el método de excitaciones sencillas y dobles con triples perturbativas conocido como CCSD(T).

Teniendo en cuenta las ventajas de este método para sistemas electrónicos se propuso la extensión de la teoría de CC a un nivel CCSD(T) bajo la teoría de APMO con el objetivo de desarrollar un

método post-HF multicomponente que pueda ser considerado como estándar para continuar con el estudio de sistemas que presentan interacciones entre dos tipos de partículas descritas cuánticamente.

Los resultados de este trabajo se han dividido en dos partes. En la primera parte se presentan las nuevas ecuaciones de la extensión de la teoría CCSD y CCSD(T) bajo APMO que fueron obtenidas a partir de la modificación substancial del programa de álgebra simbólica computacional SymPy [20]. Estas ecuaciones fueron implementadas en programa LOWDIN usando el lenguaje de programación FORTRAN 90. En la segunda parte se hace la validación del método usando un grupo de 42 moléculas y haciendo el posterior análisis con los programas de química computacional GAMESS [21] y GAUSSIAN [22], seguido de resultados de energías de enlace positrónico para algunos sistemas de interés.

## 2. Teoría

La energía de correlación electrónica se define como la medida de error asociado al método Hartree-Fock (HF), es decir, la diferencia entre la energía exacta y la obtenida con el límite de HF [7, 23].

En este método se contempla la interacción electrón-electrón bajo la aproximación de campo medio y, en consecuencia, las interacciones dinámicas no son consideradas [24, 25]. Esto implica que en la gran mayoría de sistemas moleculares se requiere un método que permita obtener una mejor descripción de la energía total [25, 26].

Este tipo de métodos, que mejoran la descripción de la energía total, usualmente se han desarrollado al combinar más de un determinante en la función de onda; por esto, se conocen como métodos post-HF [26, 27].

Entre estos métodos, los más usados son: Interacción de Configuraciones (CI), Métodos Multiconfiguracionales, Coupled Cluster (CC) y Métodos perturbativos: Møller Plesset [24, 26, 28]; de los cuales, el CC es ampliamente aceptado como el método estándar de referencia debido a que los valores de energía obtenidos son cercanos a los valores de energía exactos o experimentales en tiempos de computo bajos comparados con otros métodos altamente correlacionados [18, 19, 29].

### 2.1. Conceptos preliminares

#### 2.1.1. Segunda Cuantización

La segunda cuantización es un formalismo matemático usado para el análisis de sistemas cuánticos de muchos cuerpos. Este formalismo no modifica ningún concepto físico sin embargo, las propiedades de simetría y antisimetría de las funciones de onda son transferidas hacia propiedades algebraicas de operadores de campo [30]. A partir de lo anterior surgen los conceptos de primera y segunda cuantización que se explican a continuación.

En primera cuantización, el campo electromagnético es descrito de manera clásica usualmente por medio del potencial de Coulomb. Mientras que en segunda cuantización, el campo es descrito cuánticamente por medio de operadores de creación y aniquilación [31, 32]. En este formalismo, los operadores de creación y aniquilación aumentan o disminuyen una partícula en un estado dado [17]; es decir, que para el formalismo de primera cuantización, en un sistema de muchos cuerpos se desea conocer “*cuál partícula se encuentra en cuál estado*” y para segunda cuantización el objetivo es saber “*cuántas partículas hay en cada estado*” [31].

A continuación se presentan las operaciones matemáticas de segunda cuantización que se usan dentro de la teoría de CC [17, 23, 30, 32].

Un operador de creación aumenta el número de partículas en un estado dado en una unidad y un operador de aniquilación disminuye el número de partículas en un estado dado en la misma cantidad. Cuando un operador de creación actúa sobre un determinante de Slater se obtiene

$$a_p^\dagger |\Phi_q \cdots \Phi_s\rangle = |\Phi_p \Phi_q \cdots \Phi_s\rangle, \quad (2-1)$$

en donde el operador de creación  $a_p^\dagger$  adiciona un electrón al orbital  $p$ . En el caso contrario, cuando un operador de aniquilación actúa sobre un determinante de Slater se obtiene

$$a_p |\Phi_p \Phi_q \cdots \Phi_s\rangle = |\Phi_q \cdots \Phi_s\rangle, \quad (2-2)$$

en donde el operador de aniquilación  $a_p$  remueve un electrón del orbital  $p$  al determinante inicial. Esto implica que un determinante de Slater se puede escribir en términos de una secuencia de operadores de creación actuando sobre el estado vacío (un estado que no contiene ni electrones, ni orbitales)

$$a_p^\dagger a_q^\dagger \cdots a_s^\dagger | \rangle = |\Phi_p \Phi_q \cdots \Phi_s\rangle. \quad (2-3)$$

Mientras que un determinante de Slater no puede escribirse en términos de operadores de aniquilación actuando sobre el vacío, debido a que su resultado es cero:

$$a_p | \rangle = 0. \quad (2-4)$$

Por otro lado, una operación de permutación sobre este tipo de operadores genera cambios de signo en el nuevo determinante generado

$$a_q^\dagger a_p^\dagger | \rangle = |\Phi_q \Phi_p\rangle = -|\Phi_p \Phi_q\rangle = -a_p^\dagger a_q^\dagger | \rangle, \quad (2-5)$$

por lo tanto las relaciones de anticonmutación en parejas de operadores de creación y de aniquilación son:

$$a_p^\dagger a_q^\dagger + a_q^\dagger a_p^\dagger = 0 \quad y \quad (2-6)$$

$$a_p a_q + a_q a_p = 0. \quad (2-7)$$

Cuando la relación de anticonmutación se da entre un operador de creación y uno de aniquilación se obtiene

$$a_p^\dagger a_q + a_q a_p^\dagger = \delta_{pq}, \quad (2-8)$$

el resultado depende de si  $p$  y  $q$ , son ortogonales u ortonormales <sup>1</sup>. Una manera de aplicar los operadores de segunda cuantización es para definir los operadores cluster para uno y dos orbitales:

<sup>1</sup>Evaluación del delta de Kronecker.

$$t_i^\dagger = \sum_a t_i^a a_a^\dagger a_i \quad y \quad (2-9)$$

$$t_{ij}^\dagger = \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i. \quad (2-10)$$

Esto implica que en los operadores cluster, los operadores de creación están restringidos a actuar sólo sobre los orbitales virtuales ( $\phi_a, \phi_b$ ), mientras que los de aniquilación sólo sobre los orbitales ocupados ( $\phi_i, \phi_j$ ). Por lo tanto, en la ecuación 2-9 está representada la excitación para una sola partícula (un electrón y un orbital) y en la ecuación 2-10 ocurre simultáneamente para dos partículas. De manera general, un sistema molecular puede tener más de un orbital virtual y uno ocupado por lo que la definición general de un operador de cluster para uno y dos orbitales es:

$$\hat{T}_1 = \sum_i t_i^\dagger = \sum_{ia} t_i^a a_a^\dagger a_i \quad y \quad (2-11)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} t_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i, \quad (2-12)$$

respectivamente.

### 2.1.2. Teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT)

La interacción de sistemas de dos o más partículas permite adicionar efectos de correlación electrónica como una perturbación a la función de onda de Hartree-Fock [17]. También se conoce la MBPT como la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP) o de Rayleigh y Schrödinger (RS-PT) [24, 25] debido a que el cálculo sobre la energía de correlación es producida al realizar perturbaciones sobre la función de onda. Estos métodos provenientes de MBPT tratan el campo electrostático de las partículas cuánticamente tal como en la teoría de CC [33], permitiendo usar el formalismo de segunda cuantización para desarrollar métodos post-HF basados en CC y MP [17, 34, 35].

En este método se aprovecha la forma del Hamiltoniano para resolver el problema de valor propio:

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi_i\rangle = (\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{V}})|\Psi_i\rangle = \mathcal{E}_i|\Psi_i\rangle, \quad (2-13)$$

en donde las funciones y valores propios de  $\hat{\mathcal{H}}_0$  son:

$$\hat{\mathcal{H}}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad \text{o} \quad \hat{H}_0|\Phi_i\rangle = E_i^{(0)}|\Phi_i\rangle. \quad (2-14)$$

Siendo  $\hat{H}_0$  el operador de Fock y  $\hat{\mathcal{V}}$  el operador de perturbación al cual se le adiciona un parámetro real  $\lambda$  que controla el tamaño de la contribución a  $\hat{\mathcal{H}}$ ,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \hat{\mathcal{V}}. \quad (2-15)$$

Al expandir las funciones y valores propios exactos de 2-13 en términos de una serie de Taylor con el parámetro  $\lambda$ , se obtiene

$$\mathcal{E}_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots + \lambda^n E_i^{(n)} \quad y \quad (2-16)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Phi_i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots + \lambda^n |\Psi_i^{(n)}\rangle. \quad (2-17)$$

en donde el superíndice ( $n$ ) indica el nivel en el que se está haciendo la perturbación para obtener el  $n$ -ésimo orden de energía. Entonces 2-14 tiene la siguiente forma,

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \hat{\mathcal{V}})(|\Phi_i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots + \lambda^n |\Psi_i^{(n)}\rangle) \\ & = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots + \lambda^n E_i^{(n)})(|\Phi_i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots + \lambda^n |\Psi_i^{(n)}\rangle), \end{aligned} \quad (2-18)$$

Todas las ecuaciones deben expresarse en términos de la energía de orden cero <sup>2</sup> y de los elementos de la matriz de la perturbación  $\hat{\mathcal{V}}$ . Por otra parte, la normalización de las funciones de onda generalmente es  $\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1$  no obstante, en teoría de perturbaciones se usa un intermedio de normalización  $\langle \Phi_i | \Psi_i \rangle = 1$ , ya que este facilita la solución de las  $n$  series de ecuaciones que se obtienen de 2-18 de la siguiente manera

$$\langle \Phi_i | \Psi_i \rangle = \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle + \lambda \langle \Phi_i | \Psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Phi_i | \Psi_i^{(2)} \rangle + \dots + \lambda^n \langle \Phi_i | \Psi_i^{(n)} \rangle = 1, \quad (2-19)$$

En esta ecuación sólo un término  $\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = 1$  tiene valor diferente de cero entonces, en la normalización intermedia todas las funciones de  $n$ -partículas perturbadas  $\Psi^{(n)}$  son ortogonales con respecto a  $\Psi^0$ . Al igualar los parámetros de  $\lambda^n$  en 2-18 se obtiene:

$$\hat{H}_0 |\Phi_i\rangle = E_i^{(0)} |\Phi_i\rangle \quad n = 0 \quad (2-20)$$

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + \hat{\mathcal{V}} |\Phi_i\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\Phi_i\rangle \quad n = 1 \quad (2-21)$$

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \hat{\mathcal{V}} |\Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\Phi_i\rangle \quad n = 2 \quad (2-22)$$

⋮

---

<sup>2</sup>Estado basal.

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(n)}\rangle + \hat{\mathcal{V}}|\Psi_i^{(n-1)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(n)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(n-1)}\rangle + \sum_{k=2}^n E_i^{(k)}|\Phi_{n-k}\rangle \quad n. \quad (2-23)$$

Aplicando el concepto de ortogonalización usado en 2-19, las expresiones para el orden de las energías son:

$$E_i^{(0)} = \langle \Phi_i | \hat{H}_0 | \Phi_i \rangle \quad (2-24)$$

$$E_i^{(1)} = \langle \Phi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Phi_i \rangle \quad (2-25)$$

$$E_i^{(2)} = \langle \Phi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (2-26)$$

⋮

$$E_i^{(n)} = \langle \Phi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_i^{(n-1)} \rangle. \quad (2-27)$$

La manera general para la solución de  $\Psi_i^{(n)}$  se puede escribir como

$$(E_i^{(0)} - \hat{H}_0)|\Psi_i^{(n)}\rangle = (E_i^{(1)} - \hat{\mathcal{V}})|\Phi_i^{(n-1)}\rangle + \sum_{k=2}^n E_i^{(k)}|\Phi_{n-k}\rangle, \quad (2-28)$$

lo cual se puede condensar a

$$(\hat{H}_0 - E_i^{(0)})|\Psi_i^{(n)}\rangle = \hat{\mathcal{V}}|\Phi_i^{(n-1)}\rangle + \sum_{k=1}^n E_i^{(k)}|\Phi_{n-k}\rangle. \quad (2-29)$$

Puesto que no hay manera sencilla de dar solución a la ecuación integro-diferencial  $\Psi_i^{(n)}$ , una alternativa es expandir tal ecuación en términos de soluciones conocidas de orden cero, por lo que se puede escribir

$$\Psi_i^{(n)} = \sum_j a_{ij}^{(n)} |\Phi_j\rangle = \sum_j |\Phi_j\rangle \langle \Phi_j | \Psi_i^{(n)} \rangle \quad (2-30)$$

donde

$$\sum_j a_{ij}^{(n)} = \langle \Phi_i | \Psi_i^{(n)} \rangle. \quad (2-31)$$

Para obtener el valor de esta función se aplica por  $\langle \Phi_i |$  e integra, teniendo como resultado

$$(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})a_{ji}^{(n)} = \sum_k \hat{V}_{ik} a_{ki}^{(n-1)} - \sum_{l=0}^{(n-1)} E_i^{(n-l)} a_{ji}^{(l)} \quad (2-32)$$

donde  $l = 0$  interpreta un orden para  $a_{ji} = \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle = \delta_{ji}$  y  $\hat{V}_{ij}$  corresponde a:

$$\hat{V}_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Phi_j \rangle. \quad (2-33)$$

A partir de 2-32 se puede obtener para cualquier orden la función de onda bajo una perturbación; en el caso del orden  $\lambda = 1$ , el resultado queda planteado como:

$$(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})a_{ji}^{(1)} = \hat{V}_{ji}a_{ji}^{(0)} - E_i^{(1)}a_{ji}^{(0)} = \hat{V}_{ji} \quad (i \neq j) \quad (2-34)$$

es decir,

$$a_{ji}^{(1)} = \frac{\hat{V}_{ji}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (i \neq j). \quad (2-35)$$

La anterior ecuación es frecuentemente escrita como

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_{i \neq j} \frac{\langle \Phi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Phi_j \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}. \quad (2-36)$$

Luego de obtener la función de onda del primer orden de perturbación, es posible hallar la energía de perturbación de segundo orden

$$E_i^{(2)} = \langle \Phi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \sum_{i \neq j} \langle \Phi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Phi_j \rangle \langle \Phi_i | \Psi_i^{(1)} \rangle, \quad (2-37)$$

y al reemplazar 2-36 en 2-37 se obtiene la ecuación con la que se calcula la energía de segundo orden:

$$E_i^{(2)} = \sum_{i \neq j} \frac{\langle \Phi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_j \rangle \langle \Phi_j | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_i \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} = \sum_{i \neq j} \frac{|\langle \Phi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}. \quad (2-38)$$

Este término de energía se discutirá en la siguiente sección, ya que es posible extender la teoría CC a partir de la información obtenida de MP [18].

## 2.2. Coupled Cluster

El método Coupled Cluster (CC) fue propuesto inicialmente por Fritz Coester y Hermann Kümmel en la década del 50 como método numérico para resolver problemas de muchos cuerpos en física de campos [29]. Una década después, CC fue reformulado por Jiří Čížek y Josef Paldus para incluir la energía de correlación electrónica aplicada para átomos y moléculas [11, 36]. Después de 1978, el método CC tuvo auge al ser desarrollado en química computacional por Pople, Bartlett y Purvuis, haciendo posible aplicar esta metodología a diferentes problemas de interés químico [15], como en el caso de cálculo de superficies de energía potencial, energía total, entre otras [37]. En esta sección se presenta el desarrollo matemático de CC para excitaciones sencillas, dobles y triples perturbativas siguiendo la misma metodología en la introducción de esta teoría como en las siguientes referencias [16, 17, 28, 29, 38].

### 2.2.1. Planteamiento de las ecuaciones

En el fundamento teórico, la función de onda electrónica de CC se escribe como un *ansatz* exponencial

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle; \quad (2-39)$$

siendo  $|\Phi_0\rangle$  la función de referencia (determinante de Slater) que es construido a partir de orbitales moleculares de HF y  $\hat{T}$  es el operador de excitación que está descrito como una sumatoria de  $N$  operadores, donde  $N$  es el número de electrones del sistema. Cuando el operador  $e^{\hat{T}}$  actúa sobre  $|\Phi_0\rangle$  produce una combinación lineal de determinantes de Slater excitados.

Este operador de excitación está descrito como una sumatoria de  $N$  operadores

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N, \quad (2-40)$$

donde  $N$  es el número de electrones del sistema. No obstante, a medida que el orden de excitación del operador  $\hat{T}_{\#deorden}$  es mayor, su complejidad aumenta exponencialmente y su contribución a la energía total disminuye en la misma proporción. Es por eso que  $\hat{T}$  es truncado dejando sólo órdenes de excitación sencillas, dobles y hasta triples en algunos casos. Por consiguiente, en CC el truncamiento es usualmente a un nivel  $\hat{T}_2$  o  $\hat{T}_3$ ; en pocas ocasiones se excede a un nivel de orden superior como  $\hat{T}_4$ ,  $\hat{T}_5$  o  $\hat{T}_6$  ya que contribuyen muy poco a la solución e incrementan, por órdenes de magnitud, el tiempo de cálculo y el costo computacional [17, 37].

El operador exponencial también se puede ver como una serie de Taylor, obteniendo:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots + \frac{1}{N!}\hat{T}^N. \quad (2-41)$$

Los determinantes de Slater excitados a orden  $N$  contribuyen más de  $N$  veces a la función de onda  $\Phi_i$  debido a la naturaleza no lineal del *ansatz* exponencial. A manera de ejemplo, para  $N = 2$  la expansión contiene términos como  $\hat{T}_1\hat{T}_2$  y  $\hat{T}_2^2$ , los cuales corresponden a excitaciones triples y cuádruples. Lo anterior indica que al tener el método truncado en  $\hat{T}_N$  se recupera mayor energía de correlación que en el método de interacción de configuraciones (CI) con un máximo de  $N$  excitaciones [15].

La construcción de los operadores de cluster se plantea como [39]

$$\hat{T}_m = \frac{1}{(m!)^2} \sum_{ij\dots ab\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} \{a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j \dots\}. \quad (2-42)$$

En esta generalización los términos  $a_a^\dagger$  y  $a_b^\dagger$  son operadores de creación (aumenta una unidad la población del estado  $a$  y  $b$ ) así como los términos  $a_i$  y  $a_j$  son operadores de aniquilación (disminuye una unidad la población el estado  $i$  y  $j$ ). Asimismo, hay  $m$  par de operadores de creación y aniquilación produciendo  $m$  excitaciones. El factor  $\frac{1}{m!^2}$  elimina la repetición de términos y  $t_{ij\dots}^{ab\dots}$  hace referencia a las amplitudes de cada operador de excitación. Por último, los operadores de creación y aniquilación están normalizados; lo que se representa por las llaves  $\{ \}$ . [17, 39]

Los operadores de  $\hat{T}_1$  y  $\hat{T}_2$  explícitamente corresponden a

$$\hat{T}_1 = \sum_{ia} t_i^a \hat{a}^\dagger \hat{i} = \sum_{ia} t_i^a \{ \hat{a}^\dagger \hat{i} \}, \quad (2-43)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{(2!)^2} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \{ \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i} \}. \quad (2-44)$$

donde los términos  $t_{ij\dots}^{ab\dots}$  hacen referencia a las amplitudes de cada operador, los términos  $\hat{a}^\dagger$  y  $\hat{b}^\dagger$  son operadores de creación así como los términos  $\hat{i}$  y  $\hat{j}$  son operadores de aniquilación.

Con la función de onda CC, la ecuación de Schrödinger se escribe como

$$\hat{H} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle. \quad (2-45)$$

y al proyectar por la función de referencia  $\langle \Phi |$  e integrar se obtiene:

$$\langle \Phi_0 | H e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E_{cc} \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E_{cc} \langle \Phi_0 | (\hat{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots) | \Phi_0 \rangle, \quad (2-46)$$

y la energía es:

$$E_{cc} = \langle \Phi_0 | H e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle. \quad (2-47)$$

Como resultado de esta proyección, la ecuación de CC no cumple con ningún parámetro variacional, lo que indica que la energía calculada no será menor a la energía exacta porque  $\hat{T}$  ha sido

truncado. No obstante, se puede construir una solución similar a la variacional multiplicando el Hamiltoniano por el complejo conjugado del operador  $e^{\hat{T}}$  y en donde las amplitudes de cada operador minimicen el valor del siguiente término:

$$E_{exacta} \leq E = \frac{\langle \Phi_0 | (e^{\hat{T}})^\dagger \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | (e^{\hat{T}})^\dagger e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle} = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2-48)$$

Para encontrar la energía y las amplitudes de CC se construyen dos tipos de ecuaciones. Para el caso de la energía, como ya se ha mencionado, se proyecta el nuevo Hamiltoniano por la función de referencia  $\langle \Phi |$  mientras que para las amplitudes el mismo Hamiltoniano se proyecta por la función  $\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} |$  de la siguiente manera:

$$\langle \Phi_0 | (e^{\hat{T}})^\dagger \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E \quad y \quad (2-49)$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (e^{\hat{T}})^\dagger \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (2-50)$$

donde  $\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}$  es un determinante fuera del estado basal. Estas ecuaciones de las amplitudes corresponden a los componentes fuera de la diagonal de la matriz de Fock que deben ser iguales a cero para cumplir con el teorema de Brillouin [40]. Para cumplir lo anterior se deben hallar los valores de los determinantes que permiten que el sistema de ecuaciones de 2-50 sea igual a cero y por ende cumpla con el teorema ya descrito. Después, con estas amplitudes es posible calcular el valor de la energía en la ecuación 2-49. Sin embargo, la complejidad de esta solución es mayor debido al operador  $(e^{\hat{T}})^\dagger \hat{H} e^{\hat{T}}$  y por consiguiente es necesario modificar la representación del operador.

Existen dos ventajas de la forma de 2-49 y 2-50, la primera es que las ecuaciones de las amplitudes están desacopladas de la ecuación de la energía y la segunda es que el Hamiltoniano se puede escribir como una expansión lineal debido a su forma  $e^{-X} Y e^X$  utilizando la fórmula Campbell-Baker-Hausdorff comúnmente conocida como la expansión de Hausdorff [41].

Con esta expansión es posible escribir  $(e^{\hat{T}})^\dagger \hat{H} e^{\hat{T}}$  como una combinación lineal de conmutadores del operador  $\hat{H}$  con el operador  $\hat{T}$ :

$$\bar{H} \equiv e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} = \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!} [[[ \hat{H}, \hat{T} ], \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{4!} [[[[ \hat{H}, \hat{T} ], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \dots \quad (2-51)$$

En esta ecuación, el operador  $\hat{T}$  luce como en la ecuación 2-40 lo que hace que el número de expresiones del operador transformado  $\bar{H}$  aumente. El operador  $\bar{H}$  es truncado dependiendo el orden de excitación al que se está trabajando y a partir de este límite planteado se hace la derivación de las ecuaciones de CC. Para ello se requieren métodos de segunda cuantización como Orden Normal y Teorema de Wick [42] que permiten hacer un análisis matemático de menor complejidad y mayor organización.

## 2.2.2. Métodos de segunda cuantización para la derivación de las ecuaciones

A partir del nuevo operador ( $\bar{H}$ ) ya es posible construir las ecuaciones de trabajo del método Coupled Cluster Singles Doubles (CCSD). Existen técnicas algebraicas y diagramáticas para obtener las ecuaciones de las amplitudes en términos de una y dos integrales electrónicas [43]. En esta sección se presentan las técnicas algebraicas con las que la información es ordenada y el análisis es simplificado. Estas dos herramientas para la interpretación matemática de los resultados son métodos de segunda cuantización conocidos como Orden Normal y Teorema de Wick [42].

### Orden Normal

Una secuencia de operadores en segunda cuantización está normalmente ordenada si todos los operadores de aniquilación están ubicados a la derecha de todos los operadores de creación [44]. Esto permite encontrar qué elementos de valor diferente a cero de una matriz pueden ser identificados por operadores de segunda cuantización. Es necesario el uso de esta técnica, ya que el Hamiltoniano al estar escrito en operadores de creación y aniquilación tiene muchas posibilidades de ordenarse, lo que hace que haya diferentes valores esperados en el estado basal. A manera de ilustración, se utiliza el método de Orden Normal en la siguiente secuencia de operadores de creación y aniquilación  $\hat{A} = a_p a_q^\dagger a_r a_s^\dagger$ . Para ello, teniendo en cuenta las relaciones de anticonmutación, se desplazan los dos operadores de aniquilación a la derecha de los otros dos operadores de creación.

$$\begin{aligned}
 \hat{A} &= a_p a_q^\dagger a_r a_s^\dagger \\
 &= \delta_{pq} a_r a_s^\dagger - a_q^\dagger a_p a_r a_s^\dagger \\
 &= \delta_{pq} \delta_{rs} - \delta_{pq} a_s^\dagger a_r - \delta_{rs} a_q^\dagger a_p + a_q^\dagger a_p a_s^\dagger a_r \\
 &= \delta_{pq} \delta_{rs} - \delta_{pq} a_s^\dagger a_r - \delta_{rs} a_q^\dagger a_p + \delta_{ps} a_q^\dagger a_r - a_q^\dagger a_s^\dagger a_p a_r
 \end{aligned} \tag{2-52}$$

en 2-52 se observa que en cuatro de los cinco términos aún se conserva parcialmente la secuencia de operadores mientras que el primero está descrito sólo en deltas de Kronecker. Para conocer el valor esperado de este resultado debe operarse sobre el estado vacío  $i, i| \rangle$ , el cual es el estado más bajo energéticamente, para obtener:

$$\begin{aligned}
 \langle i|\hat{A}| \rangle &= \langle i|\delta_{pq} \delta_{rs}| \rangle - \langle i|\delta_{pq} a_s^\dagger a_r| \rangle - \langle i|\delta_{rs} a_q^\dagger a_p| \rangle + \langle i|\delta_{ps} a_q^\dagger a_r| \rangle - \langle i|a_q^\dagger a_s^\dagger a_p a_r| \rangle \\
 &= \delta_{pq} \delta_{rs}
 \end{aligned}$$

Los términos con valores esperados diferentes a cero en  $\hat{A}$  son aquellos que no contienen operadores de segunda cuantización. Esto sucede ya que la secuencia normalmente ordenada siempre

tiene a la derecha un operador de aniquilación que al operar sobre el vacío da valor cero. También se presenta el caso en el que el determinante es diferente al estado vacío

$$\langle \Phi_t | \hat{A} | \Phi_u \rangle = \langle \Phi_t | a_t \hat{A} a_u^\dagger | \rangle = \langle | \hat{B} \rangle \quad (2-53)$$

en este caso  $\hat{B}$  debe ser escrito nuevamente en Orden Normal y el resultado evaluado en el estado vacío para así obtener sólo los términos que no contienen operadores de creación y de aniquilación. Como resultado se obtiene

$$\langle | \hat{B} \rangle = \delta_{tu} \delta_{pq} \delta_{rs} + \delta_{tq} \delta_{ps} \delta_{ru} - \delta_{tq} \delta_{pu} \delta_{rs} - \delta_{ts} \delta_{pq} \delta_{ru}.$$

Esta estrategia de Orden Normal permite saber cuáles son los términos que tienen valor esperado diferente de cero, no obstante las operaciones algebraicas involucradas en este método aumentan con el tamaño de secuencias de operadores que deben evaluarse. Con el fin de reducir el número de las secuencias de operadores de creación y aniquilación a sumatorias de parejas de operadores, se usa el método conocido como teorema de Wick.

### Teorema de Wick

En teoría de la probabilidad, el teorema de Wick es una fórmula que permite calcular momentos de órdenes superiores de una distribución normal multivariable en términos de su matriz de covarianza [45]. Esto es utilizado en física de campos para escribir una secuencia arbitraria de operadores de creación y aniquilación como una combinación lineal de esa secuencia normalmente ordenada. Anteriormente se había hecho referencia a esa combinación lineal como sumatorias de parejas de operadores de creación y aniquilación, las cuales surgen de una contracción entre dos operadores descrita como

$$\overline{AB} \equiv AB - \{AB\}_v \quad (2-54)$$

donde la notación  $\{ \}_v$  indica que lo que está en su interior está normalmente ordenado con respecto al vacío. Una contracción entre operadores da como resultado la secuencia original de operadores menos la secuencia normalmente ordenada. Existen cuatro posibilidades de secuencia entre una pareja de operadores de creación y de aniquilación, en tres de estos casos su resultado es cero debido a que inicialmente ya se encontraban normalmente ordenadas:

$$\overline{a_p a_q} = a_p a_q - \{a_p a_q\}_v = a_p a_q - a_p a_q = 0, \quad (2-55)$$

$$\overline{a_p^\dagger a_q^\dagger} = a_p^\dagger a_q^\dagger - \{a_p^\dagger a_q^\dagger\}_v = a_p^\dagger a_q^\dagger - a_p^\dagger a_q^\dagger = 0 \quad y \quad (2-56)$$

$$\overline{a_p^\dagger a_q} = a_p^\dagger a_q - \{a_p^\dagger a_q\}_v = a_p^\dagger a_q - a_p^\dagger a_q = 0. \quad (2-57)$$

En el último caso, el operador de creación está a la derecha del de aniquilación, esto indica que no está normalmente ordenado y que su valor esperado es diferente de cero. Para el resultado de la contracción de este caso se aplican las relaciones de conmutación, obteniendo:

$$\overline{a_p a_q^\dagger} = a_p a_q^\dagger - \{a_p a_q^\dagger\}_v = a_p a_q^\dagger + a_p^\dagger a_q = \delta_{pq}. \quad (2-58)$$

De manera general, para una secuencia de operadores de creación y aniquilación  $ABC \cdots XYZ$ , el teorema de Wick se evalúa como:

$$\begin{aligned} ABC \cdots XYZ &= \{ABC \cdots XYZ\}_v \\ &+ \sum_{\text{sencillas}} \{\overline{AB} \cdots XYZ\}_v \\ &+ \sum_{\text{dobles}} \{\overline{ABC} \cdots XYZ\}_v \\ &+ \cdots \end{aligned} \quad (2-59)$$

El primer término es la operación de Orden Normal sobre el producto de operadores de creación y aniquilación de la secuencia original, los siguientes términos son sumatorias clasificadas como sencillas, dobles, triples, y órdenes superiores. Este orden indica el número de contracciones que se pueden efectuar sobre una pareja en la cadena de operadores. El grado de las contracciones depende de la cantidad de parejas dentro de la cadena, siendo el mayor orden el caso donde todas las parejas de operadores están totalmente contraídas.

Al evaluar los términos por el teorema de Wick, es posible que el signo cambie debido a que en muchos casos se deben permutar los operadores antes de hacer la contracción tal como en los siguientes casos:

$$\{\overline{ABCD}\}_v = \{\overline{ADBC}\}_v \text{ y} \quad (2-60)$$

$$\{\overline{ABCD}\}_v = -\{\overline{ACBD}\}_v. \quad (2-61)$$

La diferencia en estas últimas dos ecuaciones es el número de operaciones de permutación necesarias para expresar una contracción entre dos operadores. Esto indica que si el número de permutaciones es par, el signo se mantiene igual; mientras que si el número de permutaciones es impar, entonces el signo cambia.

A manera de ilustración se hace la evaluación con teorema de Wick al operador  $\hat{A}$  utilizado anteriormente:

$$\hat{A} = \{a_p a_q^\dagger a_r a_s^\dagger\}_v + \{\overline{a_p a_q^\dagger a_r a_s^\dagger}\}_v + \{\overline{a_p a_q^\dagger a_r a_s^\dagger}\}_v + \{a_p a_q^\dagger \overline{a_r a_s^\dagger}\}_v + \{\overline{a_p a_q^\dagger a_r a_s^\dagger}\}_v. \quad (2-62)$$

Para un producto de dos operadores de aniquilación y dos de creación, el mayor número de contracciones posibles es de dos, esto implica que sólo hay un término que está totalmente contraído y por ende su resultado es distinto de cero.

$$\begin{aligned}\hat{A} &= \{a_p a_q^\dagger a_r a_s^\dagger\}_v + \delta_{pq} \{a_r a_s^\dagger\}_v + \delta_{ps} \{a_q^\dagger a_r\}_v + \delta_{rs} \{a_r a_s^\dagger\}_v + \delta_{pq} \delta_{rs} \\ &= a_q^\dagger a_s^\dagger a_p a_r - \delta_{pq} a_s^\dagger a_r + \delta_{ps} a_q^\dagger a_r - \delta_{rs} a_q^\dagger a_p + \delta_{pq} \delta_{rs}\end{aligned}\quad (2-63)$$

El resultado es igual al obtenido por el método de Orden Normal, no obstante en el primer método se hace operar el resultado sobre el estado vacío  $|\rangle$  para conocer los términos que tendrán valores esperados diferentes de cero. En el caso del teorema de Wick *sólo los términos totalmente contraídos son los únicos que aportan a la expansión de la secuencia de operadores*, esto indica que las expresiones que no están totalmente contraídas tienen valores esperados iguales a cero.

Esta regla evita evaluar en el estado vacío todas las expresiones que se hayan obtenido por el método de Orden Normal. A manera de ejemplo se utiliza el teorema de Wick sobre el operador ya descrito anteriormente  $\hat{B}$ , para este caso no es necesario ordenar toda la secuencia de operadores y posteriormente evaluar en el estado vacío.

$$\hat{B} = \{a_t a_p a_q^\dagger a_r a_s^\dagger a_u^\dagger\}_v + \{a_t a_p a_q^\dagger a_r a_s^\dagger a_u^\dagger\}_v + \{a_t a_p a_q^\dagger a_r a_s^\dagger a_u^\dagger\}_v + \{a_t a_p a_q^\dagger a_r a_s^\dagger a_u^\dagger\}_v \quad (2-64)$$

Existe una regla para determinar el signo de las expresiones totalmente contraídas: “*si el número de cruces en las líneas de contracción es impar, el signo del término es negativo; si el número de cruces en las líneas de contracción es par, el signo es positivo*”. Por lo que al usar teorema de Wick, se evita tener que evaluar expresiones generadas en el método de Orden Normal.

En un sistema de muchos electrones, es más conveniente usar un determinante de referencia de  $n$ -electrones  $|\Phi_0\rangle$  en vez del correspondiente al estado vacío  $|\rangle$ . Sin embargo, evaluar una secuencia de operadores con un determinante  $|\Phi_0\rangle$  implica que este a su vez esté descrito por el conjunto de operadores que genera dicho determinante (es decir,  $\Phi_0 = a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger \dots |\rangle$ ). Para ello se deben redefinir algunos conceptos ya que el estado vacío que se estará evaluando será relativo al determinante que se haya escogido.

### 2.2.3. Formalismo de Partícula-Hueco

La definición de orden normal cambia cuando se pasa de evaluar el estado vacío a un estado de referencia  $|\Phi_0\rangle$ , el cual es conocido como vacío de Fermi. Debido a que la teoría general a la que se aplica el formalismo de segunda cuantización representa el sistema en términos de orbitales moleculares, entonces los operadores de creación y aniquilación hacen referencia a los estados ocupados y los estados virtuales. En los conceptos de estados hueco y estados partícula, el primero se refiere a los estados ocupados de un electrón en  $|\Phi_0\rangle$ , mientras que el segundo corresponde a que los estados virtuales en  $|\Phi_0\rangle$  [28].

Cuando un operador de aniquilación evalúa un estado ocupado crea un *hueco*, en cambio cuando un operador de creación evalúa un estado virtual crea una *partícula*. Los operadores que crean o aniquilan huecos o partículas se conocen como *cuasipartículas*, es decir, que existen operadores que aniquilan partículas y huecos ( $a_a$  y  $a_i^\dagger$ ) conocidos como los operadores de q-aniquilación y existen operadores que crean huecos y partículas ( $a_i$  y  $a_a^\dagger$ ) conocidos como los operadores de q-creación [28].

De lo anterior se infiere que “una secuencia de operadores de segunda cuantización que evalúa el vacío de Fermi, está normalmente ordenada si todos los operadores q-partícula de aniquilación se encuentran a la derecha de todos los operadores q-partícula de creación”. Es de tener en cuenta que ahora la notación normalmente ordenada carece del subíndice  $v$  el cual indicaba que los operadores evalúan el estado vacío. Este substancial cambio en la manera de efectuar el método de orden normal también afecta el teorema de Wick, ahora las contracciones que no tienen valor cero son aquellas que tienen los operadores q-partícula a la izquierda de los operadores de creación de q-partícula como en los siguientes casos:

$$\overline{a_i^\dagger a_j} = a_i^\dagger a_j - \{a_i^\dagger a_j\} = a_i^\dagger a_j + a_j a_i^\dagger = \delta_{ij} \quad (2-65)$$

$$\overline{a_a a_b^\dagger} = a_a a_b^\dagger - \{a_a a_b^\dagger\} = a_a a_b^\dagger + a_b^\dagger a_a = \delta_{ab}. \quad (2-66)$$

En el caso del operador de aniquilación de q-partícula a la derecha de los operadores de creación de q-partícula su resultado al ser evaluado es cero:

$$\overline{a_a^\dagger a_b} = \overline{a_i^\dagger a_j} = 0. \quad (2-67)$$

Las posibles combinaciones con índices de estados hueco y partícula siempre tendrán valores esperados iguales a cero. Es decir que en la aplicación de Orden Normal y Teorema de Wick sobre orbitales moleculares se revierten los roles de los operadores de segunda cuantización. Ahora los operadores que actúan sobre el espacio ocupado corresponden a actuar en el hueco mientras que los que actúan sobre el espacio virtual corresponden a actuar en la partícula. Por esta razón ahora los operadores de aniquilación deben estar a la derecha de los de creación.

#### 2.2.4. Derivación de CCSD

El Hamiltoniano electrónico en segunda cuantización tiene la forma [28]:

$$\hat{H} = \sum_{pq} \langle p|\hat{h}|q\rangle a_p^\dagger a_q + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq||rs\rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r, \quad (2-68)$$

donde en los dos términos de ese Hamiltoniano es posible aplicar Orden Normal y Teorema de Wick. En cada caso, el resultado es diferente y aumenta el número de términos dependiendo el

tamaño inicial de la secuencia de operadores de segunda cuantización. El resultado de estas operaciones sobre la parte del Hamiltoniano que depende de la matriz de Fock es:

$$a_p^\dagger a_q = \{a_p^\dagger a_q\} + \overline{a_p^\dagger a_q}. \quad (2-69)$$

En la contracción de la segunda expresión el resultado es cero, no obstante si el par de operadores actúan sobre el espacio ocupado (hueco) entonces el resultado será diferente de cero. Por ende la ecuación resultante es:

$$\sum_{pq} \langle p|\hat{h}|q\rangle \{a_p^\dagger a_q\} + \sum_i \langle i|h|i\rangle; \quad (2-70)$$

para el resultado de la parte del Hamiltoniano que depende de las integrales de dos partículas es:

$$\begin{aligned} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r = & \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} + \overline{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r} + \overline{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r} + \overline{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r} \\ & + \overline{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r} + \overline{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r} + \overline{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r}. \end{aligned} \quad (2-71)$$

Como en el primer caso, sólo hay una manera en la que el resultado de las operaciones de contracción sean diferentes a cero y es que los operadores de creación actúen sobre el hueco. Esta restricción reduce el resultado de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r = & \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} - \delta_{p\in i} \delta_{ps} \{a_q^\dagger a_r\} + \delta_{q\in i} \delta_{qs} \{a_p^\dagger a_r\} + \delta_{p\in i} \delta_{pr} \{a_q^\dagger a_s\} \\ & - \delta_{q\in i} \delta_{qr} \{a_p^\dagger a_s\} - \delta_{p\in i} \delta_{ps} \delta_{q\in j} \delta_{qr} + \delta_{p\in i} \delta_{pr} \delta_{q\in j} \delta_{qs}. \end{aligned} \quad (2-72)$$

Es necesario resaltar que el número de operaciones que se efectúan al usar los métodos de Orden Normal y Teorema de Wick aumentan considerablemente. Tal como en el caso del primer término del Hamiltoniano de 2-68 en 2-69, en que un par de operadores en segunda cuantización pasan a ser sólo dos términos; y en el caso del segundo término de 2-68 en 2-72 en donde de dos pares de operadores en segunda cuantización, se aumenta a siete términos resultantes. A medida que aumentan las expresiones, aparece la notación  $p \in i$  en 2-72, la cual hace referencia a que  $p$  debe estar contenido en un conjunto de orbitales ocupados y el delta de Kronecker hace referencia a que  $p$  debe ser igual a  $i$ . Incluyendo las integrales de dos partículas correspondientes del Hamiltoniano el resultado para la anterior ecuación es:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq||rs\rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} - \frac{1}{4} \sum_{qri} \langle iq||ri\rangle \{a_q^\dagger a_r\} + \frac{1}{4} \sum_{pri} \langle pi||ri\rangle \{a_p^\dagger a_r\} \\ & + \frac{1}{4} \sum_{qsi} \langle iq||is\rangle \{a_q^\dagger a_s\} - \frac{1}{4} \sum_{psi} \langle pi||is\rangle \{a_p^\dagger a_s\} - \frac{1}{4} \sum_{ij} \langle ij||ji\rangle + \frac{1}{4} \sum_{ij} \langle ij||ij\rangle, \end{aligned} \quad (2-73)$$

debido a que las integrales de dos partículas están antisimetrizadas, entonces las integrales se escriben como:

$$\langle pq||rs\rangle = -\langle pq||sr\rangle = -\langle qp||rs\rangle = \langle qp||sr\rangle. \quad (2-74)$$

debido a esto, es posible hacer una considerable reducción de las expresiones de 2-72 que habían aumentado por los métodos de segunda cuantización. Por lo tanto se puede reducir las expresiones de 2-73:

$$\frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq||rs\rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} + \sum_{pri} \langle pi||ri\rangle \{a_p^\dagger a_r\} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij||ij\rangle. \quad (2-75)$$

Esta condensación de expresiones se puede escribir de diferentes maneras, el orden aceptado es el orden canónico. Sobre esta parte se hará énfasis en el siguiente capítulo.

El Hamiltoniano completo después de ser ordenando normalmente luce de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{pq} \langle p|\hat{h}|q\rangle \{a_p^\dagger a_q\} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq||rs\rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} + \frac{1}{4} \sum_{pri} \langle pi||ri\rangle \{a_p^\dagger a_r\} \\ & + \sum_i \langle i|h|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij||ij\rangle. \end{aligned} \quad (2-76)$$

La anterior ecuación se puede escribir en términos de ecuaciones ya conocidas como el caso de la matriz de Fock y la energía de Hartree proveniente del estado de referencia

$$f_{pq} = \langle p|\hat{h}|q\rangle + \sum_i \langle pi||ri\rangle \quad y \quad (2-77)$$

$$\langle \Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle = \sum_i \langle i|h|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij||ij\rangle. \quad (2-78)$$

Los dos primeros términos de 2-76 corresponden a 2-77 en orden normal, mientras que las dos últimas corresponden a la energía de 2-78 que es el valor esperado del vacío de Fermi del Hamiltoniano. Así que el Hamiltoniano completo tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = \sum_{pq} f_{pq} \{a_p^\dagger a_q\} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq||rs\rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} + \langle \Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle, \quad (2-79)$$

en donde el primer y segundo término de la ecuación anterior se pueden escribir como  $\hat{F}_N$  y  $\hat{V}_N$  y el subíndice  $N$  indica que todos los componentes de la secuencia de operadores están normalmente ordenados. Por consiguiente el Hamiltoniano normalmente ordenado es:

$$\hat{H}_N = \hat{F}_N + \hat{V}_N = \hat{H} - \langle \Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle. \quad (2-80)$$

Esto significa que el Hamiltoniano normalmente ordenado es el Hamiltoniano menos la energía del estado basal de Hartree-Fock.

### Expansión de Hausdorff en Coupled Cluster

Teniendo el Hamiltoniano normalmente ordenado y el operador de CC truncado a excitaciones sencillas y dobles ( $\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ ) entonces se puede aplicar teorema de Wick sobre las ecuaciones 2-49 y 2-50. Por lo tanto, la expansión de Hausdorff [46] es:

$$\begin{aligned} \bar{H} = e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} &= \hat{H}_N + [\hat{H}_N, \hat{T}_1] + [\hat{H}_N, \hat{T}_2] + \frac{1}{2} [[\hat{H}_N, \hat{T}_1], \hat{T}_1] \\ &+ \frac{1}{2} [[\hat{H}_N, \hat{T}_2], \hat{T}_2] + \frac{1}{2} [[\hat{H}_N, \hat{T}_1], \hat{T}_2] + \dots \end{aligned} \quad (2-81)$$

Usando esta expansión en las ecuaciones 2-49 y 2-50 será posible llegar a las ecuaciones de la energía y de las amplitudes de Coupled Cluster con excitaciones sencillas y dobles (CCSD). Esta expansión de forma general es infinita por lo que debe ser truncada, para ello se define un límite el cual va a depender del número de términos conectados entre el Hamiltoniano y el operador de Cluster. Para este caso, la expansión de Hausdorff se trunca cuando el Hamiltoniano contiene máximo cuatro operadores de creación y de aniquilación en  $\hat{V}_N$ , a lo que el Hamiltoniano debe conectar, como máximo, a cuatro operadores de Cluster a la vez. Esta condición aplica para excitaciones sencillas y dobles por lo que se dice que la expansión es truncada hasta los términos cuádruples, es decir hasta que los conmutadores pueden estar completamente conectados cuatro veces; cada conmutación con el Hamiltoniano normalmente ordenado contiene los operadores  $\hat{F}_N$  y  $\hat{V}_N$ :

$$\begin{aligned} [\hat{H}_N, \hat{T}_1] &= [\hat{F}_N, \hat{T}_1] + [\hat{V}_N, \hat{T}_1] \\ &= \hat{F}_N \hat{T}_1 - \hat{T}_1 \hat{F}_N + \hat{V}_N \hat{T}_1 - \hat{T}_1 \hat{V}_N. \end{aligned} \quad (2-82)$$

Sobre esta expansión se usa el Teorema de Wick en donde sólo permanecen los operadores que tengan contracciones entre los operadores del Hamiltoniano y los operadores de Cluster. Para ejemplificar lo anterior se usa de la expansión (2-82) la conmutación entre  $\hat{F}_N$  y  $\hat{T}_1$

$$[\hat{F}_N, \hat{T}_1] = \hat{F}_N \hat{T}_1 - \hat{T}_1 \hat{F}_N, \quad (2-83)$$

usando las expresiones en segunda cuantización de las ecuaciones 2-43 y  $\hat{F}_N$  a 2-77, se puede escribir la primera expresión del conmutador como:

$$\hat{F}_N \hat{T}_1 = \sum_{pq} \sum_{ia} f_{pqt_i^a} \{a_p^\dagger a_q\} \{a_a^\dagger a_i\}. \quad (2-84)$$

Esta ecuación bajo el Teorema de Wick tiene las siguientes contracciones:

$$\begin{aligned} \{a_p^\dagger a_q\} \{a_a^\dagger a_i\} &= \{a_p^\dagger a_q\} \{a_a^\dagger a_i\} + \overline{\{a_p^\dagger a_q a_a^\dagger a_i\}} + \{a_p^\dagger \overline{a_q a_a^\dagger} a_i\} + \overline{\{a_p^\dagger a_q a_a^\dagger a_i\}} \\ &= \{a_p^\dagger a_q a_a^\dagger a_i\} + \delta_{pi} a_q a_a^\dagger + \delta_{qa} \{a_p^\dagger a_i\} + \delta_{pi} \delta_{qa}, \end{aligned} \quad (2-85)$$

y en el caso de  $\hat{T}_1 \hat{F}_N$  el resultado es:

$$\begin{aligned} \{a_a^\dagger a_i\} \{a_p^\dagger a_q\} &= \{a_a^\dagger a_i\} \{a_p^\dagger a_q\} + \overbrace{\{a_a^\dagger a_i a_p^\dagger a_q\}} + \{a_a^\dagger \overbrace{a_i a_p^\dagger} a_q\} + \overbrace{\{a_a^\dagger a_i a_p^\dagger a_q\}} \\ &= \{a_a^\dagger a_i a_p^\dagger a_q\}. \end{aligned} \quad (2-86)$$

El primer producto de 2-86 tiene un valor diferente de cero mientras que en los otros casos el valor es cero, tal como ya se explicó en la ecuación 2-67. Por ende, el resultado entre la resta de las ecuaciones 2-85 y 2-86 es:

$$\begin{aligned} \{a_p^\dagger a_q\} \{a_a^\dagger a_i\} - \{a_a^\dagger a_i\} \{a_p^\dagger a_q\} &= \{a_p^\dagger a_q a_a^\dagger a_i\} + \delta_{pi} a_q a_a^\dagger + \delta_{qa} \{a_p^\dagger a_i\} + \delta_{pi} \delta_{qa} - \{a_a^\dagger a_i a_p^\dagger a_q\} \\ &= \delta_{pi} a_q a_a^\dagger + \delta_{qa} \{a_p^\dagger a_i\} + \delta_{pi} \delta_{qa}. \end{aligned} \quad (2-87)$$

Lo anterior muestra que los conmutadores en la expansión de Hausdorff favorecen, en primera instancia, a reducir el número de expresiones ya que sólo van a obtenerse las que contengan contracciones entre el Hamiltoniano y el operador de Cluster. El resultado final, de aplicar Teorema de Wick sobre el conmutador de la ecuación 2-83, es:

$$\begin{aligned} [\hat{F}_N, \hat{T}_1] &= \sum_{pq} \sum_{ia} f_{pq} t_i^a (\delta_{pi} \{a_q a_a^\dagger\} + \delta_{qa} \{a_p^\dagger a_i\} + \delta_{pi} \delta_{qa}) \\ &= \sum_{qia} f_{iq} t_i^a \{a_q a_a^\dagger\} + \sum_{pia} f_{pa} t_i^a \{a_p^\dagger a_i\} + \sum_{ia} f_{ia} t_i^a. \end{aligned} \quad (2-88)$$

Los primeros índices que aparecen en cada delta de Kronecker ( $p$  y  $q$ ) contienen a los orbitales virtuales y ocupados con índices  $a$  e  $i$  por lo que se reduce el número de sumatorias, así como en la ecuación 2-84. En esta construcción se observa que el último término de la ecuación 2-88 es la matriz de Fock sobre un orbital ocupado y otro virtual, lo que según el teorema de Brillouin ( $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle = 0$ ) haría que este término sea igual a cero [40, 47].

Por consiguiente, en la conmutación  $[\hat{F}_N, \hat{T}_1]$  los únicos términos diferentes de cero en la expansión de Hausdorff son aquellos en los que  $\hat{H}_N$  tiene al menos una contracción con cada operador Cluster a su derecha. Esto no sólo aplica para este caso, sino para todas las conmutaciones que sean evaluadas de la expansión.

### Ecuaciones de la energía de CCSD

La forma del operador  $\bar{H}$  en 2-81 está definida, ya que se conoce hasta qué orden debe hacerse la contracción de la expansión. Entonces, con la ecuación de la energía de 2-49 y el Hamiltoniano normalmente ordenado, la energía se puede calcular al resolver:

$$E_{CCSD} - E_0 = \langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_0 \rangle, \quad (2-89)$$

donde  $E_0$  corresponde a la energía obtenida del estado basal de Hartree-Fock. Dentro de las expresiones de  $\bar{H}$  se usará el subíndice  $( )_c$  para indicar cuáles son los términos del Hamiltoniano que están conectados a la derecha de todos los operadores de Cluster. De toda la expansión del anexo A, sólo hay tres casos en las que se obtienen ecuaciones con valores diferentes de cero. El primer caso ya fue estudiado parcialmente en la ecuación 2-88 el cual corresponde a:

$$(\hat{H}_N \hat{T}_1)_c = (\hat{F}_N \hat{T}_1)_c + (\hat{V}_N \hat{T}_1)_c \quad (2-90)$$

en donde la primera parte corresponde a la contracción de  $\hat{F}_N$  con  $\hat{T}_1$  estudiado con anterioridad,

$$\langle \Phi_0 | (\hat{F}_N \hat{T}_1)_c | \Phi_0 \rangle = \sum_{ia} f_{ia} t_i^a \quad (2-91)$$

el cual tiene un valor esperado igual a cero ya que su integral de una partícula tiene un orbital virtual y uno ocupado, tal como sucede en la evaluación del teorema de Brillouin [40, 47].

Para la segunda expresión de 2-90 no hay contribución alguna debido a que al aplicar Teorema de Wick, no hay al menos una sólo secuencia de operadores totalmente contraída:

$$\begin{aligned} (\hat{V}_N \hat{T}_1)_c &= \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \sum_{ia} \langle pq || rs \rangle t_i^a \{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \} \{ a_a^\dagger a_i \} \\ &= \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \sum_{ia} \langle pq || rs \rangle t_i^a \left( \{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_a^\dagger a_i \} + \overbrace{\{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_a^\dagger a_i \}} + \overbrace{\{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_a^\dagger a_i \}} \right) \\ &\quad + \{ a_p^\dagger a_q^\dagger \overbrace{a_s a_r a_a^\dagger a_i} \} + \{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s \overbrace{a_r a_a^\dagger a_i} \} + \{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \overbrace{a_a^\dagger a_i} \} + \{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_a^\dagger \overbrace{a_i} \} \\ &\quad + \{ a_p^\dagger a_q^\dagger \overbrace{a_s a_r a_a^\dagger a_i} \} + \{ a_p^\dagger a_q^\dagger \overbrace{a_s a_r a_a^\dagger a_i} \}. \end{aligned} \quad (2-92)$$

Cuando el operador Cluster tiene la forma  $\hat{T}_2$  hay una conmutación que aporta un término diferente de cero, tal expresión de conmutación es:

$$\langle \Phi_0 | (\hat{H}_N \hat{T}_2)_c | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | (\hat{F}_N \hat{T}_2)_c | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | (\hat{V}_N \hat{T}_2)_c | \Phi_0 \rangle, \quad (2-93)$$

de la cual el operador de Cluster ya fue descrito en 2-44. En la primera expresión  $(\hat{F}_N \hat{T}_2)_c$  no hay un sólo término totalmente contraído, mientras que en la segunda expresión  $(\hat{V}_N \hat{T}_2)_c$  se obtiene la siguiente ecuación diferente de cero:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_0 | (\hat{V}_N \hat{T}_2)_c | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{16} \sum_{pqrs} \sum_{aibj} \langle pq || rs \rangle t_{ij}^{ab} \langle \Phi_0 | \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i\} | \Phi_0 \rangle \\
&= \frac{1}{16} \sum_{pqrs} \sum_{aibj} \langle pq || rs \rangle t_{ij}^{ab} (\{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i\} + \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i\} \\
&\quad + \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i\} + \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i\}). \\
&= \frac{1}{16} \sum_{pqrs} \sum_{aibj} \langle pq || rs \rangle t_{ij}^{ab} (\delta_{pi} \delta_{qj} \delta_{ra} \delta_{sb} + \delta_{pj} \delta_{qi} \delta_{rb} \delta_{sa} - \delta_{pj} \delta_{qi} \delta_{ra} \delta_{sb} - \delta_{pi} \delta_{qj} \delta_{rb} \delta_{sa}) \\
&= \frac{1}{4} \sum_{aibj} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{ab}, \tag{2-94}
\end{aligned}$$

en esta última expresión se puede observar que el factor de  $\frac{1}{16}$  ha cambiado a  $\frac{1}{4}$ , ya que los términos resultantes de los cuatro productos de deltas de Kronecker (como en 2-74) se pueden agrupar en uno sólo gracias a la simetría de las integrales de dos partículas; como en el primer producto ( $\delta_{pi} \delta_{qj} \delta_{ra} \delta_{sb}$ ) que tiene la prioridad por estar escrita en orden canónico. La última conmutación que contribuye a la energía de CCSD proveniente de la expansión A es:

$$\frac{1}{2} (\hat{H}_N \hat{T}_1^2)_c = \frac{1}{2} [ (\hat{F}_N \hat{T}_1^2)_c + (\hat{V}_N \hat{T}_1^2)_c ] \tag{2-95}$$

Sólo del componente de  $\hat{V}_N$  es posible obtener expresiones totalmente contraídas

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \langle \Phi_0 | (\hat{V}_N \hat{T}_1^2)_c | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{8} \sum_{pqrs} \sum_{ai} \sum_{bj} \langle pq || rs \rangle t_i^a t_j^b \langle \Phi_0 | \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} \{a_a^\dagger a_i\} \{a_b^\dagger a_j\} | \Phi_0 \rangle \\
&= \frac{1}{8} \sum_{pqrs} \sum_{aibj} \langle pq || rs \rangle t_i^a t_j^b (\{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j\} + \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j\} \\
&\quad + \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j\} + \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j\}). \\
&= \frac{1}{8} \sum_{pqrs} \sum_{aibj} \langle pq || rs \rangle t_i^a t_j^b (-\delta_{pj} \delta_{qi} \delta_{ra} \delta_{sb} + \delta_{pj} \delta_{qi} \delta_{rb} \delta_{sa} + \delta_{pi} \delta_{qj} \delta_{ra} \delta_{sb} - \delta_{pi} \delta_{qj} \delta_{rb} \delta_{sa}) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{aibj} \langle ij || ab \rangle t_i^a t_j^b, \tag{2-96}
\end{aligned}$$

en este caso tal como en la ecuación 2-94, las integrales son reagrupadas en un sólo término siguiendo con la convención del orden canónico; que en la ecuación 2-96, corresponde al tercer

producto de los deltas de Kronecker. Al reemplazar en la ecuación 2-89 el Hamiltoniano normalmente ordenado, por los términos totalmente contraídos resultantes del Teorema de Wick aplicado sobre la expansión de Hausdorff se obtiene como resultado:

$$E_{CCSD} - E_0 = \langle \Phi_0 | (\hat{F}_N \hat{T}_1)_c + (\hat{V}_N \hat{T}_2)_c + (\hat{V}_N \hat{T}_1^2)_c | \Phi_0 \rangle, \quad (2-97)$$

la solución de esta nueva expresión para la energía está en las ecuaciones 2-91, 2-94 y 2-96 y por consiguiente, la ecuación completa de la energía de CCSD es [28]:

$$E_{CCSD} - E_0 = \sum_{ia} f_{ia} t_i^a + \frac{1}{4} \sum_{aij} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{aij} \langle ij || ab \rangle t_i^a t_j^b. \quad (2-98)$$

En esta ecuación se conoce la información referente a la matriz de Fock y las integrales de dos partículas sin embargo, cada expresión tiene componentes descritos en 2-43 y 2-44 que son conocidas como las amplitudes de cada operador. Estas amplitudes que parametrizan la función de onda de Coupled Cluster tienen valores adimensionales y dan cuenta de la posibilidad de que determinada operación de excitación pueda llevarse a cabo.

Por otra parte, al obtener los valores que hacen cero las ecuaciones de las amplitudes, se garantiza que aunque el resultado de la energía no es variacional si va a converger a un mínimo. Esto se explica con más detalle en la siguiente sección.

### Ecuaciones de las amplitudes de CCSD

La solución de  $\bar{H}$  para obtener las ecuaciones de las amplitudes, implica modificar la función de onda. Para el caso de las amplitudes de excitaciones sencillas son determinadas por:

$$0 = \langle \Phi_i^a | \bar{H} | \Phi_0 \rangle \quad (2-99)$$

y en el caso de las amplitudes de excitaciones dobles son determinadas por:

$$0 = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Phi_0 \rangle. \quad (2-100)$$

Al aplicar Teorema de Wick sobre 2-99 y 2-100 la solución es más compleja que en el caso de la ecuación de la energía, debido a que el número de parejas de operadores en segunda cuantización aumenta. Las ecuaciones 2-99 y 2-100 pueden escribirse como un determinante en estado basal siendo operado por parejas de operadores de segunda cuantización de la siguiente manera:

$$\langle \Phi_i^a | = \langle \Phi_0 | \{ a_i^\dagger a_a \} \quad y \quad (2-101)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | = \langle \Phi_0 | \{ a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a \}. \quad (2-102)$$

En este planteamiento, se ha aumentado el número de parejas de operadores en segunda cuantización haciendo que aumente el número de posibles expresiones totalmente contraídas [28]. Dada la

complejidad de las ecuaciones de las amplitudes de la expansión, se presentan sólo algunos de los casos con el fin de explicar los principales cambios en las soluciones, como por ejemplo

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^a | (\hat{F}_N + \hat{V}_N) | \Phi_0 \rangle &= \sum_{pq} f_{pq} \langle \Phi_0 | \{a_i^\dagger a_a\} \{a_p^\dagger a_q\} | \Phi_0 \rangle \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \langle \Phi_0 | \{a_i^\dagger a_a\} \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2-103)$$

el término de las integrales de dos partículas no puede generar contracciones completas por lo que no puede aportar nada para las ecuaciones de las amplitudes, no obstante no sucede lo mismo para la primera expresión:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^a | \hat{F}_N | \Phi_0 \rangle &= \sum_{pq} f_{pq} \langle \Phi_0 | \{a_i^\dagger a_a\} \{a_p^\dagger a_q\} | \Phi_0 \rangle = \sum_{pq} f_{pq} \overbrace{\{a_i^\dagger a_a a_p^\dagger a_q\}} \\ &= \sum_{pq} f_{pq} \delta_{iq} \delta_{ap} = f_{ai}. \end{aligned} \quad (2-104)$$

En este primer ejemplo se muestra el cambio de los resultados cuando el Teorema de Wick se aplica para obtener ecuaciones de las amplitudes. En este caso, el término  $\hat{H}_N$  no es igual a cero como lo ocurrido en las ecuaciones de la energía. Esto se debe a que en 2-104 hay expresiones totalmente contraídas que aportan en  $\Phi_i^a$  y en  $\Phi_{ij}^{ab}$ :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab} | (\hat{F}_N + \hat{V}_N) | \Phi_0 \rangle &= \sum_{pq} f_{pq} \langle \Phi_0 | \{a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a\} \{a_p^\dagger a_q\} | \Phi_0 \rangle \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \langle \Phi_0 | \{a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a\} \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} | \Phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2-105)$$

No obstante, sólo la operación entre  $\hat{V}_N$  y  $\Phi_{ij}^{ab}$  puede aportar expresiones diferentes a cero debido a que está totalmente contraída

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{V}_N | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \langle \Phi_0 | \{a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a\} \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} | \Phi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle (\overbrace{\{a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}} + \overbrace{\{a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}} \\ &+ \overbrace{\{a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}} + \overbrace{\{a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}}) \\ &= \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle (\delta_{pa} \delta_{qb} \delta_{ri} \delta_{sj} - \delta_{pb} \delta_{qa} \delta_{ri} \delta_{sj} - \delta_{pa} \delta_{qb} \delta_{rj} \delta_{sb} - \delta_{pb} \delta_{qa} \delta_{rj} \delta_{si}) \\ &= \langle ab || ij \rangle. \end{aligned} \quad (2-106)$$

Por otra parte, otra de las modificaciones presentadas en la evaluación de las ecuaciones de las amplitudes, es el cambio de los índices en los operadores de cluster que ocurre en todos los términos:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_i^a | (\hat{V}_N \hat{T}_1)_c | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \sum_{jb} \langle pq || rs \rangle t_j^b \langle \Phi_0 | \{a_i^\dagger a_a\} \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} \{a_b^\dagger a_j\} | \Phi_0 \rangle \\
&= \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \sum_{jb} \langle pq || rs \rangle t_j^b (\{a_i^\dagger a_a a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_b^\dagger a_j\} + \{a_i^\dagger a_a a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_b^\dagger a_j\} \\
&\quad + \{a_i^\dagger a_a a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_b^\dagger a_j\} + \{a_i^\dagger a_a a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r a_b^\dagger a_j\}) \\
&= \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \sum_{jb} \langle pq || rs \rangle (\delta_{pa} \delta_{qb} \delta_{ri} \delta_{sj} - \delta_{pb} \delta_{qa} \delta_{ri} \delta_{sj} - \delta_{pa} \delta_{qb} \delta_{rj} \delta_{sb} - \delta_{pb} \delta_{qa} \delta_{rj} \delta_{si}) \\
&= \sum_{bj} \langle ja || bi \rangle t_j^b. \tag{2-107}
\end{aligned}$$

Como se puede observar los índices de la amplitud de excitación sencilla ahora son  $b$  y  $j$  debido al orden canónico de los índices. Por lo que en 2-107, la asignación de los índices  $a$  y  $b$  corresponde a la proyección de la función de onda en un estado diferente al basal  $\Phi_i^a$ . En el caso de que la proyección de la función de onda fuera para un estado excitado doble ( $\Phi_{ij}^{ab}$ ) entonces la asignación de índices para las amplitudes seguiría el orden canónico respectivo, es decir, para los orbitales ocupados y virtuales la asignación empezaría en  $t_{k\dots}^c$ . Este tipo de reasignaciones son frecuentes en la solución de las ecuaciones de las amplitudes. La complejidad para hacer contracciones en estos casos es mayor, no obstante el número de expresiones totalmente contraídas no aumenta de la misma manera

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\hat{V}_N \hat{T}_1)_c | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \sum_{kc} \langle pq || rs \rangle t_k^c \langle \Phi_0 | \{a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a\} \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} \{a_c^\dagger a_k\} | \Phi_0 \rangle, \tag{2-108}$$

en 2-108 el número de expresiones totalmente contraídas es de dieciséis, pero en este ejemplo y como en la gran mayoría de casos, no todas las integrales resultantes de la evaluación de deltas de Kronecker pueden escribirse en términos de uno sólo, para este caso el resultado es:

$$\sum_c (\langle ab || cj \rangle t_i^c - \langle ab || ci \rangle t_j^c) \sum_k (\langle ij || bk \rangle t_k^a - \langle ij || ak \rangle t_k^b). \tag{2-109}$$

De manera general, todas las ecuaciones obtenidas en esta parte van a estar asociadas al menos a un tipo de amplitud, exceptuando a 2-104 y 2-106. Adicionalmente habrán casos en los que existan expresiones totalmente contraídas que aunque su valor sea diferente de cero no puedan ser tenidas en cuenta:

$$\frac{1}{2} \langle \Phi_i^a | (\hat{F}_N \hat{T}_1^2)_c | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{pq} \sum_{jb} \sum_{kc} f_{pq} t_j^b t_k^c \langle \Phi_0 | \{a_i^\dagger a_a\} \{a_p^\dagger a_q\} \{a_b^\dagger a_j\} \{a_c^\dagger a_k\} | \Phi_0 \rangle, \tag{2-110}$$

para este ejemplo aunque hay muchas expresiones totalmente contraídas, sólo dos de ellas cumplen la condición de tener contracción entre el Hamiltoniano y cada operador cluster a la derecha<sup>3</sup>. Es por eso que aunque existen expresiones totalmente contraídas, no son tenidas en cuenta ya que no cumplen con la anterior condición. Por consiguiente la secuencia de operadores normalmente ordenados en 2-110 sólo puede dar como resultado

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | (\{a_i^\dagger a_a\} \{a_p^\dagger a_q\} \{a_b^\dagger a_j\} \{a_c^\dagger a_k\})_c | \Phi_0 \rangle &= \{a_i^\dagger a_a a_p^\dagger a_q a_b^\dagger a_j a_c^\dagger a_k\} + \{a_i^\dagger a_a a_p^\dagger a_q a_b^\dagger a_j a_c^\dagger a_k\} \\ &= -\delta_{pk} \delta_{qb} \delta_{ij} \delta_{ac} - \delta_{pj} \delta_{qc} \delta_{ik} \delta_{ac}, \end{aligned} \quad (2-111)$$

muchas de las expresiones con valores diferentes de cero que no son tenidas en cuenta en 2-111 tienen la forma [28],

$$\{a_i^\dagger a_a a_p^\dagger a_q a_b^\dagger a_j a_c^\dagger a_k\}. \quad (2-112)$$

Finalmente los deltas de Kronecker de 2-111 actúan sobre 2-110 dando como resultado:

$$\frac{1}{2} \langle \Phi_i^a | (\hat{F}_N \hat{T}_1^2)_c | \Phi_0 \rangle = - \sum_{kc} t_i^c t_k^a. \quad (2-113)$$

Después de efectuar Teorema de Wick en todos los términos del Hamiltoniano normalmente ordenado (A) sobre 2-99 y 2-100 se obtienen todas las ecuaciones de las amplitudes para excitaciones sencillas y excitaciones dobles tal como en trabajos previos de Crawford y Schaefer III [28] y de Shavitt y Bartlett [29]. En el primer caso, el resultado de la ecuación de las amplitudes de excitaciones sencillas es:

$$\begin{aligned} 0 &= f_{ai} + \sum_c f_{ac} t_i^c - \sum_k f_{ki} t_k^a - \sum_{kc} \langle ka || ci \rangle t_k^c + \sum_{kc} f_{kc} t_{ik}^{ac} + \frac{1}{2} \sum_{kcd} \langle ka || cd \rangle t_{ki}^{cd} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{klc} \langle kl || ci \rangle t_{kl}^{ca} - \sum_{kc} f_{kc} t_i^c t_k^a - \sum_{klc} \langle kl || ci \rangle t_k^c t_l^a - \sum_{kcd} \langle ka || cd \rangle t_k^c t_i^d - \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_k^c t_l^d t_i^a \\ &\quad + \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_k^c t_{li}^{da} - \frac{1}{2} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_{ki}^{cd} t_l^a - \frac{1}{2} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_{kl}^{ca} t_i^d \end{aligned} \quad (2-114)$$

y para el segundo caso, el resultado de la ecuación de las amplitudes de excitaciones dobles es:

$$0 = \langle ab || ij \rangle + \sum_c (f_{bc} t_{ij}^{ac} - f_{ac} t_{ij}^{bc}) - \sum_k (f_{kj} t_{ik}^{ab} - f_{ki} t_{jk}^{ab}) + \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl || ij \rangle t_{kl}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{cd} \langle ab || cd \rangle t_{ij}^{cd}$$

<sup>3</sup>Debe cumplirse esta condición para que además de estar totalmente contraída la expresión, pueda aportar al resultado final.

$$\begin{aligned}
& +P_{ij}P_{ab} \sum_{kc} \langle kb||cj \rangle t_{ik}^{ac} + P_{ij} \sum_c \langle ab||cj \rangle t_i^c - P_{ab} \sum_k \langle kb||ij \rangle t_k^a + \frac{1}{2}P_{ij}P_{ab} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_{ik}^{ac} t_{lj}^{db} \\
& + \frac{1}{4} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_{ij}^{cd} t_{kl}^{ab} - \frac{1}{2}P_{ab} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_{ij}^{ac} t_{kl}^{bd} - \frac{1}{2}P_{ij} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_{ik}^{ab} t_{jl}^{cd} + \frac{1}{2}P_{ab} \sum_{kl} \langle kl||ij \rangle t_k^a t_l^b \\
& + \frac{1}{2}P_{ij} \sum_{kc} \langle ab||cd \rangle t_i^c t_j^d - P_{ij}P_{ab} \sum_{kc} \langle kb||ic \rangle t_k^a t_j^c + P_{ab} \sum_{kc} f_{kc} t_k^a t_{ij}^{bc} + P_{ij} \sum_{kc} f_{kc} t_i^c t_{jk}^{ab} \\
& - P_{ij} \sum_{klc} \langle kl||ci \rangle t_k^c t_{lj}^{ab} + P_{ab} \sum_{kcd} \langle ka||cd \rangle t_k^c t_{ij}^{db} + P_{ij}P_{ab} \sum_{kcd} \langle ak||dc \rangle t_i^d t_{jk}^{bc} + P_{ij}P_{ab} \sum_{klc} \langle kl||ic \rangle t_l^a t_{jk}^{bc} \\
& + \frac{1}{2}P_{ij} \sum_{klc} \langle kl||cj \rangle t_i^c t_{kl}^{ab} - \frac{1}{2}P_{ab} \sum_{kcd} \langle kb||cd \rangle t_k^a t_{ij}^{cd} - \frac{1}{2}P_{ij}P_{ab} \sum_{kcd} \langle kb||cd \rangle t_i^c t_k^a t_j^d \\
& + \frac{1}{2}P_{ij}P_{ab} \sum_{klc} \langle kl||cj \rangle t_i^c t_k^a t_l^b - P_{ij} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_k^c t_i^d t_{lj}^{ab} - P_{ab} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_k^c t_l^a t_{ij}^{db} + \frac{1}{4}P_{ij} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_j^d t_{kl}^{ab} \\
& + \frac{1}{4}P_{ab} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_k^a t_l^b t_{ij}^{cd} + P_{ij}P_{ab} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_l^b t_{kj}^{ad} + \frac{1}{4}P_{ij}P_{ab} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_k^a t_j^d t_l^b. \quad (2-115)
\end{aligned}$$

En donde la nueva notación  $P_{pq}$  indica una operación de permutación sobre una ecuación que contenga los índices  $p$  y  $q$

$$P_{pq}f(p, q) = f(p, q) - f(q, p), \quad (2-116)$$

si  $f(p, q)$  es uno de los términos de 2-115 que tiene operación de permutación entonces el resultado es [28]:

$$P_{ab} \sum_{kcd} \langle ka||cd \rangle t_k^c t_{ij}^{db} = \sum_{kcd} \langle ka||cd \rangle t_k^c t_{ij}^{db} - \sum_{kcd} \langle kb||cd \rangle t_k^c t_{ij}^{da}. \quad (2-117)$$

Al resolver 2-114 y 2-115 se obtienen los valores que deben tomar  $t_i^a$  y  $t_{ij}^{ab}$ , que al ser reemplazados en 2-98 es posible obtener para un sistema de estructura electrónica la energía de CCSD. Es necesario aclarar que aunque el Teorema de Wick permite encontrar la solución para la ecuación de la energía y de las amplitudes, hay factores de repetición en las expresiones que pueden ser alterados cuando la complejidad de las ecuaciones de CC aumenta <sup>4</sup> para ello existen técnicas de diagramación que mitigan este inconveniente. En la extensión de la teoría en este trabajo 3 no se hace uso de técnicas diagramáticas, sin embargo, se utilizan ecuaciones de movimiento para Coupled Cluster (EOM-CC) para confirmar que el trabajo desarrollado no presenta fallas o inconsistencias en los términos y en los factores de repetición.

El desarrollo de 2-98, 2-114 y 2-115 plantea un nuevo problema: *poder hallar los valores que toman las amplitudes para que las ecuaciones de excitaciones sencillas (2-114) y dobles (2-115) sean igual a cero*. Este problema implica recurrir a métodos numéricos y una reorganización de (2-114) y (2-115) usando métodos de factorización, ya que para dar utilidad a la teoría CCSD se debe encontrar una manera viable de solucionar las ecuaciones de las amplitudes para resolver la ecuación de la energía de CCSD.

<sup>4</sup>Operadores de excitación triple, cuádruple, etc y operadores  $\hat{H}$  con más términos.

### 2.2.5. Factorización de CCSD

En la solución numérica, se debe hacer una asignación inicial al valor de las amplitudes 2-114 y 2-115. Debido a que las teorías CC y MP mejoran el determinante de referencia de Hartree-Fock bajo el formalismo de segunda cuantización, entonces se han asignado funciones de onda con diferentes órdenes de perturbación de MP a las amplitudes para poder resolver las ecuaciones de CCSD. El caso de las excitaciones sencillas el valor inicial es cero, mientras que para excitaciones dobles se usa la función de onda de segundo orden de Møller-Plesset [29, 38]:

$$t_i^a = 0 \quad y \quad (2-118)$$

$$t_{ij}^{ab} = \frac{\langle ij||ab \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}. \quad (2-119)$$

Con la asignación anterior, también cambia la igualación a cero que tienen las ecuaciones de las amplitudes de excitaciones sencillas y dobles, ahora estas ecuaciones se igualan a las energías de primer y segundo orden de Møller-Plesset (MP1 y MP2). Para las excitaciones sencillas es

$$t_i^a(\epsilon_i - \epsilon_a) = f_{ia} + \dots - \frac{1}{2} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_{kl}^{ca} t_i^d, \quad (2-120)$$

y para excitaciones dobles

$$t_{ij}^{ab}(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b) = \langle ij||ab \rangle + \dots + \frac{1}{4} P_{ij} P_{ab} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_k^a t_j^d t_l^b. \quad (2-121)$$

Ya que las energías de MP1 y MP2 contienen elementos de la diagonal de la matriz del operador de Fock como en 2-32 entonces se puede reescribir 2-120 y 2-121 a

$$t_i^a(f_{ii} - f_{aa}) = f_{ia} + \dots - \frac{1}{2} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_{kl}^{ca} t_i^d \quad y \quad (2-122)$$

$$t_{ij}^{ab}(f_{ii} + f_{jj} - f_{aa} - f_{bb}) = \langle ij||ab \rangle + \dots + \frac{1}{4} P_{ij} P_{ab} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_k^a t_j^d t_l^b. \quad (2-123)$$

Ahora es posible calcular los valores que toman las amplitudes a partir de las ecuaciones 2-122 y 2-123 en los que los elementos de la diagonal de la matriz de Fock tendrán la notación  $D$  (denominador):

$$D_i^a = f_{ii} - f_{aa} \quad y \quad (2-124)$$

$$D_{ij}^{ab} = f_{ii} + f_{jj} - f_{aa} - f_{bb}, \quad (2-125)$$

con esta nueva asignación  $t_i^a$  y  $t_{ij}^{ab}$  lucen de la siguiente manera:

$$t_i^a = \frac{f_{ia} + \dots - \frac{1}{2} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_{kl}^{ca} t_i^d}{D_i^a} \quad y \quad (2-126)$$

$$t_{ij}^{ab} = \frac{\langle ij || ab \rangle + \dots + \frac{1}{4} P_{ij} P_{ab} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_i^c t_k^a t_j^d t_l^b}{D_{ij}^{ab}}. \quad (2-127)$$

La diferencia entre 2-114 y 2-115 y las nuevas ecuaciones corresponde al cambio en la igualación a cero y en la asignación inicial de las amplitudes de excitaciones sencillas y dobles. No obstante el cambio substancial se da al factorizar todas las expresiones de los numeradores las cuales se hicieron agrupando los términos dependiendo si pertenecen a amplitudes sencillas, dobles, productos entre sencillas <sup>5</sup>, productos entre dobles <sup>6</sup> y productos entre sencillas y dobles <sup>7</sup>, las integrales de dos partículas y la matriz de Fock [38]. A partir, de este trabajo fue posible que el método de CC, a diferentes niveles de teoría, fuera programable y aplicado con tiempos de computo bajos comparados con otros métodos post-HF. Las ecuaciones de las amplitudes para excitaciones sencillas y dobles factorizadas por Stanton [38] se presentan con modificaciones con respecto a la notación de los índices y se presentan con la misma convención usada para presentar las ecuaciones de la energía y de las amplitudes.

Para las amplitudes de  $\hat{T}_1$ , la ecuación es:

$$\begin{aligned} t_i^a D_i^a = & f_{ai} - \frac{1}{2} \sum_{kcl} t_{kl}^{ac} \langle lk || ci \rangle - \frac{1}{2} \sum_{kcd} t_{ik}^{cd} \langle ka || cd \rangle - \sum_k t_k^c \sum_c \langle ka || ic \rangle \\ & + \sum_c t_i^c \mathcal{F}_{ac} - \sum_k t_k^a \mathcal{F}_{ki} + \sum_{kc} t_{ik}^{ac} \mathcal{F}_{kc}, \end{aligned} \quad (2-128)$$

y para las amplitudes de  $\hat{T}_2$ , la ecuación es:

$$\begin{aligned} t_{ij}^{ab} D_{ij}^{ab} = & \langle ab || ij \rangle + P_{ab} \left( \sum_c t_{ij}^{ac} \left\{ \mathcal{F}_{bc} - \frac{1}{2} \sum_k t_k^b \mathcal{F}_{kc} \right\} \right) - P_{ij} \left( \sum_k t_{ik}^{ab} \left\{ \mathcal{F}_{kj} + \frac{1}{2} \sum_c t_j^c \mathcal{F}_{kc} \right\} \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{kl} \tau_{kl}^{ab} \mathcal{W}_{klij} + \frac{1}{2} \sum_{cd} \tau_{ij}^{cd} \mathcal{W}_{abcd} + P_{ij} P_{ab} \left( \sum_{kc} \left\{ t_{ik}^{ac} \mathcal{W}_{kbci} - t_i^c t_k^a \langle kb || cj \rangle \right\} \right) \\ & + P_{ij} \left( \sum_c t_i^c \langle ab || cj \rangle \right) - P_{ab} \left( \sum_k t_k^a \langle kb || cj \rangle \right). \end{aligned} \quad (2-129)$$

<sup>5</sup>Conocidas como amplitudes dobles desconectadas

<sup>6</sup>Conocidas como amplitudes cuadruples desconectadas

<sup>7</sup>Conocidas como amplitudes triples desconectadas

En donde  $\mathcal{F}$  agrupa las expresiones que dependen principalmente de elementos de la matriz de Fock y  $\mathcal{W}$  las expresiones que dependen de las integrales de dos partículas pero no de la matriz de Fock. Estas ecuaciones intermedias están definidas como:

$$\mathcal{F}_{ac} = (1 - \delta_{ac}) f_{ac} - \frac{1}{2} \sum_k f_{kc} t_k^a + \sum_{kd} t_d^k \langle ka || dc \rangle - \frac{1}{2} \sum_{kl} \tilde{\tau}_{kl}^{ad} \langle kl || cd \rangle, \quad (2-130)$$

$$\mathcal{F}_{ki} = (1 - \delta_{ki}) f_{ki} + \frac{1}{2} \sum_c f_{kc} t_i^c + \sum_{cl} t_l^c \langle kl || ic \rangle + \frac{1}{2} \sum_{cd} \tilde{\tau}_{il}^{cd} \langle kl || cd \rangle, \quad (2-131)$$

$$\mathcal{F}_{kc} = f_{kc} + \sum_{dl} t_l^d \langle kl || cd \rangle, \quad (2-132)$$

$$\mathcal{W}_{klij} = \langle kl || ij \rangle + P_{ij} \sum_c t_j^c \langle kl || ic \rangle + \frac{1}{4} \sum_{cd} \tau_{ij}^{cd} \langle kl || cd \rangle, \quad (2-133)$$

$$\mathcal{W}_{abcd} = \langle ab || cd \rangle - P_{ab} \sum_k t_k^b \langle ak || cd \rangle + \frac{1}{4} \sum_{kl} \tau_{kl}^{ab} \langle kl || cd \rangle, \quad (2-134)$$

$$\mathcal{W}_{kbcj} = \langle kb || cj \rangle + \sum_d t_j^d \langle kb || cd \rangle - \sum_l t_l^b \langle kl || cj \rangle - \sum_{ld} \left( \frac{1}{2} t_{jl}^{db} + t_j^d t_l^b \right) \langle kl || cd \rangle. \quad (2-135)$$

Todo el conjunto de ecuaciones de  $\hat{T}_1$ ,  $\hat{T}_2$  y los intermedios  $\mathcal{F}$  y  $\mathcal{W}$  dependen de los operadores efectivos de excitación de dos partículas [38]:

$$\tilde{\tau}_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} (t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a), \quad (2-136)$$

$$\tau_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a. \quad (2-137)$$

Después de haber hecho la implementación computacional de 2-98 y 2-128 hasta 2-135, es posible calcular la energía de CCSD para sistemas moleculares electrónicos. El procedimiento con el que se realiza el cálculo empieza con la asignación inicial dada a  $t_i^a$  y a  $t_{ij}^{ab}$  en 2-118 y 2-119. Estas amplitudes son reemplazadas en 2-98 obteniendo

$$\begin{aligned} E_{CCSD} - E_0 &= \frac{1}{4} \sum_{aibj} \langle ij || ab \rangle \left( \frac{\langle ij || ab \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \right) \\ &= \frac{1}{4} \sum_{aibj} \frac{|\langle ij || ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}, \end{aligned} \quad (2-138)$$

el resultado obtenido corresponde a la corrección de la energía de MP2, ya que la asignación inicial que se dió a las amplitudes corresponden a las funciones de onda de orden cero y primer orden 2-36. Así pues *la primera iteración para el cálculo de la energía de CCSD corresponde a la corrección de la energía de MP2*, esto comprueba que el fundamento matemático tanto de MP como de CC están relacionados, de hecho, se usan métodos de MP a diferentes órdenes para aumentar el nivel de excitaciones de CC sin depender de la complejidad de los métodos de segunda cuantización [18, 34].

Una vez calculada la energía de CC (primera iteración), se reemplaza 2-118 y 2-119 en las ecuaciones de las amplitudes  $\hat{T}_1$  2-128 y  $\hat{T}_2$  2-129 y así se obtienen los nuevos valores que toman  $t_i^a$  y  $t_{ij}^{ab}$  (segunda iteración). Después se reemplazan estos nuevos valores de las amplitudes en 2-98 y se obtiene un nuevo valor de energía de CCSD (segunda iteración). Para reemplazar nuevamente los valores de las amplitudes de la segunda iteración en 2-118 y 2-119.

En la tercera iteración, primero se debe evaluar el criterio de convergencia, este criterio se obtiene de la diferencia de energías entre dos iteraciones continuas; a medida que aumenta el número de iteraciones, la diferencia de energía debe disminuir debido al denominador asignado en 2-124 y 2-125. La energía de CCSD aceptada se obtiene cuando la diferencia de energías es menor a  $1 \times 10^{-6}$  Hartrees [38].

Existen métodos no iterativos que tienen costos computacionales menores a los métodos iterativos, en esos casos el fundamento se basa es usar perturbaciones tipo MP sobre un conjunto de ecuaciones de CC con el objetivo de aumentar el nivel de teoría [17, 34]. A manera de ejemplo, la inclusión de excitaciones triples (CCSDT) y de excitaciones triples perturbativas (CCSD(T)) implica un costo computacional (respecto al número de funciones base  $n$ ) que aumenta de la forma  $n^8$  para el primer caso mientras que en el segundo es de  $n^6 - n^7$ . Adicionalmente, existen casos en los que CCSD(T) es capaz de recuperar hasta el 90% de la energía de correlación que puede ser calculada por CCSDT [28, 38]. Para el desarrollo del método CCSD(T) se requieren las ecuaciones de las amplitudes de CCSD para construir un nuevo conjunto de ecuaciones correspondientes a las amplitudes de excitaciones triples. De esta manera, con estas nuevas amplitudes se obtiene un valor de la energía que recupera más energía de correlación que el método CCSD.

### 2.2.6. Derivación de CCSD(T) por MBPT

La construcción de una perturbación se escribe con los componentes de orden cero del Hamiltoniano. Las excitaciones triples perturbativas de las ecuaciones de CC, se construyen a partir del Hamiltoniano en un orden inferior de perturbación, que este caso sería el equivalente a CCSD [19]. A partir del mismo Hamiltoniano de orden cero presentado en 2-15 se aplica el mismo concepto de adicionar una perturbación a  $\hat{H}_0$  para el operador de partida de CC en 2-80

$$\hat{H}_N = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} = \hat{F}_N + \hat{V}_N \quad (2-139)$$

en donde el operador de Fock representa al Hamiltoniano cuando el orden de perturbación es cero y cuando el operador de perturbación es de orden uno, corresponde al operador de dos partícu-

las. Como se observa, el Hamiltoniano de partida es el mismo operador usado en la variación de MBPT para MP. Por otra parte, cada función perturbada  $\Phi^{(n)}$  se puede expandir como una combinación lineal de estados excitados como en 2-30, sólo que en CC, la función de onda está bajo el formalismo en segunda cuantización

$$\Psi^{(n)} = \sum_{ia} a_i^{a(n)} \Phi_i^a + \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab(n)} \Phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (2-140)$$

A partir de órdenes inferiores de perturbación es posible obtener energías con perturbaciones de mayor orden, como en la función de onda de primer orden, con la que es posible obtener energías hasta del tercer orden de perturbación. Lo anterior también se evidencia con la función de onda de segundo orden con la que es posible obtener energías de cuarto y quinto orden de perturbación [18, 34]. No obstante en el caso de CC son dos tipos de operadores, el Hamiltoniano es tratado igual como en la teoría MP y para el tipo de operador cluster proveniente de 2-42 puede escribirse también por órdenes de perturbación:

$$\hat{T}_n = \hat{T}_n^{(1)} + \hat{T}_n^{(2)} + \hat{T}_n^{(3)} + \dots \quad (2-141)$$

Para el primer orden aparecen componentes de  $\hat{T}_2$  debido a la naturaleza de la función de onda de primer orden; en el caso de segundo orden, aparecen contribuciones para  $\hat{T}_1$ ,  $\hat{T}_3$  y  $\hat{T}_4$  ya que la función de onda en este orden contiene información de excitaciones desde sencillas hasta cuádruples.

### Hamiltoniano de Coupled Cluster bajo una perturbación

Una perturbación sobre el Hamiltoniano de CC, se realiza sobre la expansión de Hausdorff 2-81 en la que ahora se indican los órdenes a los cuales se hace una contribución, dichos órdenes provienen de la serie de Taylor con la que expresa todo el desarrollo matemático en MP

$$\bar{H} = \bar{H}^{(0)} + \bar{H}^{(1)} + \bar{H}^{(2)} + \dots \quad (2-142)$$

Es importante recordar que al expandir  $\bar{H}$  se van a obtener sólo tres términos de conmutación 2-97 que aportan a la energía de CC y sólo estos se verán afectados por la perturbación, para primer orden sólo uno de las tres conmutaciones influye, mientras que en segundo orden influyen todas:

$$\bar{H}^{(1)} = \hat{V}_N + (\hat{F}_N \hat{T}_2^{(1)})_c \quad y \quad (2-143)$$

$$\bar{H}^{(2)} = (\hat{F}_N \hat{T}_1^{(2)} + \hat{V}_N \hat{T}_2^{(1)} + \frac{1}{2} \hat{F}_N (\hat{T}_2^{(1)})^2)_c. \quad (2-144)$$

Sólo se van a mantener las expresiones que afecten al orden al que se esté trabajando; en el caso de orden cero el resultado no es mas que el operador de Fock. De manera general para orden  $n$ , el Hamiltoniano de CC y la energía son

$$\bar{H}^{(n)}|\Phi_0\rangle = E^{(n)}|\Phi_0\rangle \quad \text{y} \quad (2-145)$$

$$E^{(n)} = \langle\Phi_0|\bar{H}^{(n)}|\Phi_0\rangle. \quad (2-146)$$

Cuando la energía es de segundo orden, el mismo de MP2, entonces el resultado es

$$E^{(2)} = \langle\Phi_0|(\hat{F}_N\hat{T}_1^{(2)} + \hat{V}_N\hat{T}_2^{(1)} + \frac{1}{2}\hat{F}_N(\hat{T}_2^{(1)})^2)_c|\Phi_0\rangle, \quad (2-147)$$

el primer término con un primer orden de perturbación no contribuye ya que corresponde a los elementos de la matriz de Fock ( $\hat{F}_N$ ) fuera de la diagonal. El tercer término tampoco contribuye ya que el operador de Fock, en este caso, no puede tener contracciones con todos los cuatro operadores de Cluster de primer orden de perturbación resultantes ( $(\hat{T}_2^{(1)})^2$ ). Esto se sabe ya que se realiza Teorema de Wick sobre 2-147 con lo que el resultado proviene de la segunda expresión obteniendo

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \langle ij||ab \rangle t_{ij}^{ab(1)}, \quad (2-148)$$

en la que la amplitud de excitación doble de primer orden corresponde a la la función de onda de primer orden 2-36. Sobre este  $t_{ij}^{ab(1)}$  los elementos de la diagonal de la matriz de Fock se escriben en la misma notación  $D$  presentada en 2-125 con lo que la amplitud es igual a

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{\langle ij||ab \rangle \langle ab||ij \rangle}{D_{ij}^{ab}}. \quad (2-149)$$

El anterior resultado corresponde a mismo valor obtenido en 2-138 el cual corresponde a la energía de MP2.

### Corrección a excitaciones triples (T)

La inclusión de órdenes de perturbación tipo cuarto y quinto en este punto requiere necesariamente la presencia de excitaciones triples. El cálculo de amplitudes y de la energía dependerá de la solución de CCSD [48, 49]. El cuarto orden de energía es el siguiente

$$E^{(4)} = \langle\Phi_0|\bar{H}^{(4)}|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|(\hat{V}_N\hat{T}_2^{(3)})_c|\Phi_0\rangle = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \langle ij||ab \rangle t_{ij}^{ab(3)} \quad (2-150)$$

en donde los componentes de la amplitud de excitación doble de tercer orden de  $t_{ij}^{ab(3)}$  se determina usando como operador  $\bar{H}^{(3)}$

$$0 = \langle\Phi_{ij}^{ab}|(\hat{F}_N\hat{T}_1^{(3)} + \hat{V}_N\hat{T}_1^{(2)} + \hat{V}_N\hat{T}_2^{(2)} + \hat{V}_N\hat{T}_3^{(2)} + \frac{1}{2}\hat{V}_N(\hat{T}_2^{(1)})^2)_c|\Phi_0\rangle. \quad (2-151)$$

La presencia de  $\hat{V}_N \hat{T}_3^{(2)}$  implica la construcción de un operador para excitaciones triples, ese tipo de operador es generado a partir de los operadores de excitación  $\hat{T}_1$  y  $\hat{T}_2$ . Las amplitudes necesarias para  $\hat{T}_3^{(2)}$  se obtienen por medio de la siguiente ecuación de amplitudes de segundo orden

$$0 = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | (\hat{V}_N \hat{T}_2^{(1)} + \hat{F}_N \hat{T}_3^{(2)})_c | \Phi_0 \rangle. \quad (2-152)$$

Teniendo en cuenta la notación  $D_{ij\dots}^{abc\dots}$ , se puede escribir para una amplitud triple de segundo orden la siguiente solución

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc(2)} = P(k/ij)P(a/bc) \sum_d \langle bc || dk \rangle t_{ij}^{ad(1)} - P(i/jk)P(c/ab) \sum_l \langle lc || jk \rangle t_{il}^{ab(1)} \quad (2-153)$$

donde el permutador  $P(p/qr)$  realiza operaciones de antisimetría entre el índice  $p$  con los índices  $q$  y  $r$ , siendo su expresión

$$P(p/qr) = pqr + qrp + rpq \quad (2-154)$$

La normalización intermedia, como en 2-19 de MP2, ocurre para este caso tomando como función de referencia la correspondiente a la del estado de excitación doble

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \Psi_i \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle + \lambda \langle \Phi_{ij}^{ab} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Phi_{ij}^{ab} | \Psi_i^{(2)} \rangle + \dots + \lambda^n \langle \Phi_{ij}^{ab} | \Psi_i^{(n)} \rangle = 1, \quad (2-155)$$

por tal razón la construcción de 2-153 sólo depende de las amplitudes de excitación dobles. No obstante, para la ecuación 2-153 la solución que se presenta, tiene una reducción considerable de términos de las excitaciones triples de CC. Sin embargo, la normalización intermedia permite que sólo la información que proviene del estado de referencia ( $\Phi_{ij}^{ab}$ ) sea la única que contribuya. Esto implica que, para el cálculo de excitaciones triples perturbativas es necesario calcular las amplitudes y las energías adecuadamente de CCSD *a priori*.

Por otra parte, se ha encontrado que la solución de CC incluyendo la energía de cuarto orden de perturbación está sobrestimado [18]. Esto se ha solucionado incluyendo correcciones de quinto orden, los cuales son construidos a partir de las excitaciones sencillas; la presencia del quinto orden de energía en el resultado de 2-150 produce un balance en el resultado total, eliminando en la mayoría de los casos la sobrestimación de los resultados.

Para la energía del quinto orden se plantea de la siguiente manera:

$$E^{(5)} = \langle \Phi_0 | \bar{H}^{(5)} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | (\hat{V}_N \hat{T}_2^{(3)} + \hat{V}_N \hat{T}_1^{(3)})_c | \Phi_0 \rangle, \quad (2-156)$$

como se puede observar, en las expresiones del quinto orden están contenidas las del cuarto orden 2-150 lo que implica que la solución de la energía del quinto orden requiere del cálculo de la energía del orden inferior

$$E^{(5)} = \hat{E}^{(5)ST} = \frac{1}{4} \sum_{ijkabc} \langle jk || bc \rangle t_i^a t_{ijk}^{abc}. \quad (2-157)$$

A partir de una modificación de 2-153 se obtienen las amplitudes de las de excitación triples que sólo dependen de las de excitación dobles convergidas

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = P(k/ij)P(a/bc) \left[ \sum_d \langle bc||di \rangle t_{jj}^{ad} - \sum_l \langle la||jk \rangle t_{il}^{bc} \right]. \quad (2-158)$$

Retomando la ecuaciones de las amplitudes de 2-153 y 2-158, ahora es posible reescribir la ecuación de la energía de cuarto orden en términos de  $t_{ijk}^{abc}$ :

$$E_T^{(4)} = \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc(2)} D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc(2)}. \quad (2-159)$$

Por lo tanto la energía de CCSD con excitaciones triples perturbativas (CCSD(T)) es:

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + E_T^4 + E_{ST}^5 \quad (2-160)$$

Computacionalmente por medio de un método no iterativo es posible obtener sin mayores dificultades el resultado de CCSD(T), sin embargo la dependencia de este método a CCSD se debe a que el resultado de la energía depende de la convergencia de las amplitudes sencillas y dobles.

## 2.3. Teoría del Orbital molecular para cualquier partícula (APMO)

En las últimas décadas, el estudio de las partículas electrón y positrón ha sido de gran interés en las áreas de química y física debido a la interacción que estas presentan [50]; principalmente, el proceso de aniquilación electrón-positrón, que conduce a la formación de fotones de alta energía (rayos gamma) [51], ha sido ampliamente estudiado [52–54]. Adicionalmente, se ha evidenciado la formación de estados enlazantes electrón-positrón energéticamente estables que se presentan antes del proceso de aniquilación [55]. El estudio de este fenómeno ha hecho posible el desarrollo de aplicaciones en áreas como astrofísica, medicina y química de materiales [52, 53, 55], dando lugar a nuevas técnicas espectroscópicas tales como: la tomografía de emisión de positrón (PET) y la espectroscopia de tiempo de vida de aniquilación del positrón (PALS) [50, 54].

Aunque el desarrollo de estas técnicas experimentales implica un gran avance para el estudio y entendimiento de la química positrónica, los progresos en el desarrollo de métodos teóricos y computacionales no son tan significativos. Esto se debe a que los métodos que existen para realizar cálculos computacionales no han sido implementados para describir de manera adecuada la interacción entre partículas como es el caso del electrón y positrón. Por consiguiente, se debe hacer uso de metodologías que permitan tratar sistemas químicos constituidos por partículas cuánticas diferentes a electrones y núcleos clásicos.

Los métodos multicomponente son capaces de operar simultáneamente funciones de onda de diferentes tipos de partículas cuánticas. Entre las teorías más destacadas basadas en orbitales moleculares se encuentra la de orbital molecular multi-componente (MCMO) [3], la del orbital nuclear más orbital molecular (NOMO) [4], la del orbital nuclear y electrónico (NEO) [5] y la teoría del orbital molecular para cualquier partícula (APMO) [2], desarrollada en el grupo de Química Cuántica y Computacional (QCC). Bajo esta última metodología se ha extendido el método Hartree-Fock (APMO/HF) y algunos métodos post-Hartree-Fock (post-HF) como teoría de perturbaciones de a segundo orden Møller-Plesset (APMO/MP2) [2], propagador para cualquier partícula (APMO/PT) [6] e interacción de configuraciones completa (APMO/FCI). Todos estos métodos han sido incluidos en el paquete computacional LOWDIN. [2]

Bajo el esquema multicomponente APMO, se han extendido métodos que permiten el estudio de sistemas altamente correlacionados; entre estos métodos se pueden resaltar los basados en teoría de perturbaciones de segundo orden Møller-Plesset (APMO/MP2), en la teoría generalizada del propagador para cualquier partícula (APMO/PT), en la teoría del Funcional de la Densidad (APMO/DFT) [2].

A continuación se presenta el desarrollo de las ecuaciones del esquema APMO.

### 2.3.1. Ecuaciones bajo el esquema multicomponente

En el método APMO, el operador Hamiltoniano de un sistema contiene tanto especies cuánticas como clásicas y los términos de la energía cinética y potencial están dados por [2]:

$$\hat{H} = - \sum_i^{N^Q} \frac{1}{2M_i} \nabla_i^2 + \sum_i^{N^Q} \sum_{j>i}^{N^Q} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} + \sum_i^{N^Q} \sum_j^{N^C} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} + \sum_i^{N^C} \sum_{j>i}^{N^C} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}, \quad (2-161)$$

donde los núcleos del sistema molecular están descritos como cargas clásicas puntuales ( $C$ ) y partículas cuánticas ( $Q$ ),  $N^C$  y  $N^Q$  corresponden al número de cada una en el sistema. El primer término corresponde a la sumatoria de la energía cinética de cada especie cuántica y las siguientes expresiones corresponden a las interacciones entre partículas cuánticas y clásicas, siendo estas interacciones la energía potencial. Para el esquema APMO, las partículas cuánticas están descritas con funciones de onda mientras que las partículas clásicas son asociadas a cargas puntuales.

Bajo la teoría APMO, a un nivel de teoría HF (APMO/HF), la función de onda  $\Psi_0^{APMO}$  está construida como un producto de funciones de onda  $\Phi^\alpha$  de diferentes especies cuánticas ( $N^{especies} = \alpha, \beta, \gamma, \dots$ ):

$$\Psi_0^{APMO} = \prod_{\alpha}^{N^{especies}} \Phi_0^\alpha, \quad (2-162)$$

donde estas funciones son representadas como un producto antisimétrico de determinantes de Slater para partículas fermiónicas o un producto simétrico para partículas bosónicas, de espín orbitales moleculares  $\phi_i^\alpha$  [2]. Cada orbital  $\phi_i^\alpha$  se obtiene al resolver las ecuaciones de Fock

$$f^\alpha(i)\psi_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \psi_i^\alpha, \quad i = 1, \dots, N^\alpha \quad \text{y} \quad \alpha = 1, \dots, N^{\text{especies}}. \quad (2-163)$$

De esta manera se tiene en cuenta cada partícula  $i$  de cada especie cuántica  $(\alpha, \beta, \dots)$ . La parte espacial de los orbitales moleculares  $\psi_i^\alpha$  son construidos como una combinación lineal de  $N_{bf}^Q$  funciones base tipo Gaussianas <sup>8</sup>

$$\psi_a^\alpha(r) = \sum_{\mu}^{N_{bf}^\alpha} C_{\mu}^{\alpha} \chi_{\mu}^{\alpha}(r; r^0), \quad (2-164)$$

siendo  $C_{\mu}^{\alpha}$  un coeficiente de combinación para la función Gaussiana  $\chi_{\mu}^{\alpha}$ . De la ecuación 2-163 el operador de Fock de una partícula tiene la siguiente forma

$$f^\alpha(i) = h^\alpha(i) + \sum_j^{N^\alpha} Z_\alpha^2 [J_j^\alpha - K_j^\alpha] + \sum_{\beta > \alpha}^{N^{\text{especies}}} \sum_j^{N^\alpha} Z^\alpha Z^\beta J_j^\beta, \quad (2-165)$$

donde  $f^\alpha(i)$  se opera a cada partícula de cada especie cuántica,  $h^\alpha(i)$  es el operador de una partícula independiente. Las especies  $\alpha$  y  $\beta$  tienen cargas  $Z^\alpha$  y  $Z^\beta$ , los operadores de Coulomb e intercambio  $J_j^\alpha$  y  $K_j^\alpha$  y el operador de Coulomb interespecies  $J_j^\beta$ . El intercambio entre diferentes especies cuánticas ( $\alpha$  y  $\beta$ ) no se presenta en APMO ya que se están evaluando espacios de Hilbert distintos, lo cual es aprovechado en la extensión de CC bajo APMO.

### 2.3.2. Segunda cuantización en la teoría APMO

Los operadores del Hamiltoniano de APMO han sido descritos con anterioridad bajo el formalismo de segunda cuantización [56]. En esta descripción, el componente completamente cuántico del operador Hamiltoniano bajo la teoría APMO 2-161 se escribe como una secuencia de operadores de creación y de aniquilación [43] tal como el Hamiltoniano electrónico 2-68 de la siguiente manera

$$\hat{H}_{APMO} = \sum_{\alpha}^{N^{\text{especies}}} \sum_{(pq)^\alpha} \langle p | \hat{h} | q \rangle a_p^\dagger a_q + \frac{1}{4} \sum_{\alpha}^{N^{\text{especies}}} \sum_{(pqrs)^\alpha} \langle pq || rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r$$

<sup>8</sup>GTO o Gaussian Type Orbitals.

$$+\frac{1}{2} \sum_{\beta > \alpha}^{N_{\text{especies}}} \sum_{p^{\alpha} q^{\beta} r^{\alpha} s^{\beta}} \langle p^{\alpha} q^{\beta} | r^{\alpha} s^{\beta} \rangle a_p^{\dagger \alpha} a_q^{\dagger \beta} a_s^{\beta} a_r^{\alpha}, \quad (2-166)$$

el último término corresponde a la contribución que depende de las integrales de dos partículas, en las que interacción ocurre entre especies cuánticas diferentes; esta expresión se conoce como el operador inter-especie.

Con el operador Hamiltoniano de APMO expresado anteriormente ya es posible utilizar métodos de segunda cuantización para plantear la estructura que debe tomar la teoría Coupled Cluster para que pueda evaluar sistemas con más de una especie cuántica. En el siguiente capítulo se presenta toda la extensión que hace posible que la teoría CC ahora sea para múltiples especies.

# 3.Desarrollo teórico

La mayoría de fenómenos donde hay una interacción entre partículas cuánticas de diferente especie, como ocurre entre electrones y positrones, tienen escasos resultados teóricos en comparación con todos los trabajos existentes sobre estructura electrónica [57]. En este capítulo se desarrolla la extensión del nivel de teoría CCSD bajo el esquema APMO (APMO/CCSD) seguido de la extensión de CCSD con excitaciones triples perturbativas CCSD(T) basado en teoría de perturbaciones de Møller Plesset para llegar al nuevo nivel de teoría APMO/CCSD(T). Para esto, primero se presenta la extensión teórica de APMO/CCSD y segundo la teoría de APMO/CCSD(T) como método estándar de referencia para sistemas moleculares multicomponente.

## 3.1. Extensión de Coupled Cluster para la teoría APMO

Para esta extensión se plantean unas nuevas condiciones sobre los métodos de segunda cuantización con el fin de garantizar que todos los resultados que se obtengan siempre estén bajo el esquema de APMO [6]. La principal restricción proviene al no poderse evaluar una especie ( $\alpha$ ) en el espacio del orbital de otra especie ( $\beta$ ) debido a que corresponden a espacios de Fock distintos. El orden normal que debe proceder sobre una serie de operadores de creación y aniquilación en el esquema multicomponente solo es afectada con la evaluación de una pareja de operadores de creación y de aniquilación de especies cuánticas diferentes ( $\alpha$  y  $\beta$ ). Adicionalmente, el modo de operación en Teorema de Wick es igual, sin embargo, las expresiones totalmente contraídas que sean generadas deben estar condicionadas para que no se puedan obtener parejas de operadores de especies cuánticas diferentes. Por ende, el número de operaciones se reduce, ya que un operador de  $\alpha$  no puede evaluar a un operador  $\beta$  pero los operadores que contienen información inter-especie ( $\alpha, \beta$ ) si pueden. Los deltas de Kronecker que se obtienen de expresiones totalmente contraídas tendrán la misma condición planteada para orden normal.

### Orden normal en APMO

Una secuencia de operadores normalmente ordenado bajo el esquema APMO solo cambia con respecto a la definición original al ordenar operadores de especies cuánticas diferentes. El número de posibilidades de ordenar los operadores en 2-52 cambia drásticamente con dos especies cuánticas  $\alpha$  y  $\beta$ , a manera de ejemplo se presentan dos casos:

$$\hat{A}^\alpha = a_p a_q a_r^\dagger a_s^\dagger \quad y \quad (3-1)$$

$$\hat{A}^{\alpha, \beta} = a_p^\alpha a_q^\beta a_r^{\dagger \alpha} a_s^{\dagger \beta} \quad o \quad \hat{A}^{\alpha, \beta} = a_p^\alpha a_p^\beta a_q^{\dagger \alpha} a_q^{\dagger \beta}, \quad (3-2)$$

donde el operador inter-especie  $\hat{A}^{\alpha,\beta}$  es presentado con dos notaciones diferentes <sup>1</sup>. Para el desarrollo matemático se usa  $(p^\alpha, p^\beta)$  y  $(q^{\dagger\alpha}, q^{\dagger\beta})$ . Sin embargo, para las explicaciones en este capítulo se usa la notación de  $(p^\alpha, r^{\dagger\alpha})$  y  $(q^\beta, s^{\dagger\beta})$ , esto facilita las comparaciones entre los cambios de las ecuaciones 3-1 y 3-2.

Al resolver  $\hat{A}^\alpha$  se obtiene como resultado:

$$\begin{aligned}\hat{A}^\alpha &= a_p a_q a_r^\dagger a_s^\dagger = \delta_{qr} a_p a_s^\dagger - a_p a_r^\dagger a_q a_s^\dagger = \delta_{qr} \delta_{ps} - \delta_{qr} a_s^\dagger a_p - \delta_{pr} a_q a_s^\dagger + a_r^\dagger a_p a_q a_s^\dagger \\ &= \delta_{qr} \delta_{ps} - \delta_{qr} a_s^\dagger a_p - \delta_{pr} \delta_{qs} + \delta_{pr} a_s^\dagger a_q + \delta_{qs} a_r^\dagger a_p - a_r^\dagger a_p a_s^\dagger a_q \\ &= \underline{\delta_{qr} \delta_{ps}} - \delta_{qr} a_s^\dagger a_p - \underline{\delta_{pr} \delta_{qs}} + \delta_{pr} a_s^\dagger a_q + \delta_{qs} a_r^\dagger a_p - \delta_{ps} a_r^\dagger a_q + a_r^\dagger a_s^\dagger a_p a_q, \\ &= \delta_{qr} \delta_{ps} - \delta_{pr} \delta_{qs}; \quad p \neq q,\end{aligned}\tag{3-3}$$

y para  $\hat{A}^{\alpha,\beta}$  se obtiene:

$$\begin{aligned}\hat{A}^{\alpha,\beta} &= a_p^\alpha a_q^\beta a_r^\dagger a_s^\dagger = \delta_{qr}^{\beta\alpha} a_p^\alpha a_s^{\dagger\beta} - a_p^\alpha a_r^\dagger a_q^\beta a_s^{\dagger\beta} = \delta_{qr}^{\beta\alpha} \delta_{ps}^{\alpha\beta} - \delta_{qr}^{\beta\alpha} a_s^{\dagger\beta} a_p^\alpha - \delta_{pr}^{\alpha\beta} a_q^\beta a_s^{\dagger\beta} + a_r^\dagger a_p^\alpha a_q^\beta a_s^{\dagger\beta} \\ &= \delta_{qr}^{\beta\alpha} \delta_{ps}^{\alpha\beta} - \delta_{qr}^{\beta\alpha} a_s^{\dagger\beta} a_p^\alpha - \delta_{pr}^{\alpha\beta} \delta_{qs}^\beta + \delta_{pr}^{\alpha\beta} a_s^{\dagger\beta} a_q^\beta + \delta_{qs}^\beta a_r^\dagger a_p^\alpha - a_r^\dagger a_p^\alpha a_s^{\dagger\beta} a_q^\beta \\ &= \underline{\delta_{qr}^{\beta\alpha} \delta_{ps}^{\alpha\beta}} - \delta_{qr}^{\beta\alpha} a_s^{\dagger\beta} a_p^\alpha - \delta_{pr}^{\alpha\beta} \delta_{qs}^\beta + \delta_{pr}^{\alpha\beta} a_s^{\dagger\beta} a_q^\beta + \delta_{qs}^\beta a_r^\dagger a_p^\alpha - \delta_{ps}^{\alpha\beta} a_r^\dagger a_q^\beta + a_r^\dagger a_s^{\dagger\beta} a_p^\alpha a_q^\beta \\ &= \underline{\delta_{qr}^{\beta\alpha} \delta_{ps}^{\alpha\beta}} - \delta_{pr}^{\alpha\beta} \delta_{qs}^\beta; \quad \delta_{qr}^{\beta\alpha} \delta_{ps}^{\alpha\beta} = 0 \\ &= -\delta_{pr}^{\alpha\beta} \delta_{qs}^\beta.\end{aligned}\tag{3-4}$$

Los términos subrayados son los únicos que contribuyen a la solución. El ejemplo presentado es la secuencia de operadores más sencilla que se puede llegar a formar, la complejidad de los resultados al aumentar la secuencia de operadores impide que se pueda plantear soluciones basadas en el desarrollo de una sola especie.

### Teorema de Wick multicomponente

En este teorema, solo las expresiones totalmente contraídas entre operadores de la misma especie cuántica aportan a la expansión de la secuencia de operadores. Por lo tanto en 3-2 el número de operaciones para obtener el mismo resultado de 3-4 disminuyen:

$$\begin{aligned}\hat{A}^{\alpha,\beta} &= \{a_p^\alpha a_q^\beta a_r^\dagger a_s^\dagger\}_v + \{\overline{a_p^\alpha a_q^\beta a_r^\dagger a_s^\dagger}\}_v + \{a_p^\alpha \overline{a_q^\beta a_r^\dagger a_s^\dagger}\}_v + \dots \\ &\quad + \{\overline{a_p^\alpha a_q^\beta a_r^\dagger a_s^\dagger}\}_v + \{\overline{a_p^\alpha a_q^\beta a_r^\dagger a_s^\dagger}\}_v,\end{aligned}\tag{3-5}$$

solo una de las dos expresiones totalmente contraídas que está subrayada puede ser evaluada:

$$\hat{A}^{\alpha,\beta} = \{a_p^\alpha a_q^\beta a_r^\dagger a_s^\dagger\}_v + \delta_{pr}^\alpha \{a_q^\beta a_s^\dagger\}_v + \delta_{qs}^\beta \{a_p^\alpha a_r^\dagger\}_v + \dots + \underline{\delta_{pr}^\alpha \delta_{qs}^\beta} + \underline{\delta_{ps}^{\alpha\beta} \delta_{qr}^{\beta\alpha}},\tag{3-6}$$

tal como en el caso de 3-4, aunque por teorema de Wick los términos que se puedan evaluar son los totalmente contraídos, solo aquellos que provengan de contracciones entre especies cuánticas iguales podrán aportar al resultado final.

<sup>1</sup> No confundir con las propiedades de anticonmutación, en donde ese operador inter-especie tiene cuatro formas equivalentes de expresarse:  $p^\alpha q^\beta r^\alpha s^\beta$ ,  $q^\beta p^\alpha r^\alpha s^\beta$ ,  $q^\beta p^\alpha s^\beta r^\alpha$  y  $q^\beta p^\alpha s^\beta r^\alpha$ .

### Formalismo de Partícula-Hueco en APMO

Los estados hueco y los estados partícula se manejan con el mismo concepto como en la sección 2.2.3 y los operadores de q-aniquilación están a la derecha de los de q-creación. Debido a los cambios en el teorema de Wick bajo el esquema APMO, hace que los operadores q-partícula de aniquilación estén a la izquierda de los operadores q-partícula de creación y no puedan ser evaluados como en el caso de una única especie cuántica. Las anteriores ecuaciones (2-65,2-66 y 2-67) presentan ligeros cambios en la notación:

$$\overline{a_i^{\dagger\alpha} a_j^\alpha} = a_i^{\dagger\alpha} a_j^\alpha - \{a_i^{\dagger\alpha} a_j^\alpha\} = a_i^{\dagger\alpha} a_j^\alpha + a_j^\alpha a_i^{\dagger\alpha} = \delta_{ij}^\alpha, \quad (3-7)$$

$$\overline{a_a^\alpha a_b^{\dagger\alpha}} = a_a^\alpha a_b^{\dagger\alpha} - \{a_a^\alpha a_b^{\dagger\alpha}\} = a_a^\alpha a_b^{\dagger\alpha} + a_b^{\dagger\alpha} a_a^\alpha = \delta_{ab}^\alpha \quad y \quad (3-8)$$

$$\overline{a_a^{\dagger\alpha} a_b^\alpha} = \overline{a_i^{\dagger\alpha} a_j^\alpha} = 0. \quad (3-9)$$

Las nuevas condiciones que resultan de estados hueco y estados partícula son:

$$\overline{a_i^{\dagger\alpha} a_j^\beta} = a_i^{\dagger\alpha} a_j^\beta - \{a_i^{\dagger\alpha} a_j^\beta\} = a_i^{\dagger\alpha} a_j^\beta + a_j^\beta a_i^{\dagger\alpha} = \delta_{ij}^{\alpha\beta} = 0, \quad (3-10)$$

$$\overline{a_a^\alpha a_b^{\dagger\beta}} = a_a^\alpha a_b^{\dagger\beta} - \{a_a^\alpha a_b^{\dagger\beta}\} = a_a^\alpha a_b^{\dagger\beta} + a_b^{\dagger\beta} a_a^\alpha = \delta_{ab}^{\alpha\beta} = 0 \quad y \quad (3-11)$$

$$\overline{a_a^{\dagger\alpha} a_b^\beta} = \overline{a_i^{\dagger\beta} a_j^\alpha} = 0. \quad (3-12)$$

Aunque en Orden Normal y en Teorema de Wick, el número de operaciones y de términos aumenta <sup>2</sup>, estas condiciones bajo el concepto de estados hueco y partícula, se disminuyen las secuencias que en efecto van a poder ser evaluadas para la derivación de ecuaciones como las de CC bajo el esquema APMO.

## 3.2. Derivación de las ecuaciones de APMO/CCSD

El Hamiltoniano de APMO fue adaptado al formalismo de segunda cuantización [43, 56] y fue presentado en la sección 2.3.2 en la ecuación 2-166. Así mismo es posible expresar el operador de CC para excitaciones sencillas y dobles (basándose en las ecuaciones 2-43 y 2-44) para el esquema multicomponente de la siguiente manera:

$$\hat{T}^{APMO} = \sum_{\alpha}^{N_{\text{especies}}} [\hat{T}_1^\alpha + \hat{T}_2^\alpha] + \sum_{\beta > \alpha}^{N_{\text{especies}}} \hat{T}_2^{\alpha\beta} \quad (3-13)$$

<sup>2</sup>Aumenta con respecto al número de expresiones de la secuencia inicial.

siendo esta la manera general de exponer los operadores de excitaciones sencillas y dobles para múltiples interacciones intra-especies e inter-especie. Como se puede observar en el planteamiento de estas ecuaciones, el último término de 3-13 corresponde a una excitación doble de los componentes de especies cuánticas diferentes. Cada uno de los tres términos corresponde a:

$$\hat{T}_1^\alpha = \sum_{(ia)^\alpha} t_i^a a_a^\dagger a_i, \quad (3-14)$$

$$\hat{T}_2^\alpha = \frac{1}{4} \sum_{(ijab)^\alpha} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \quad y \quad (3-15)$$

$$\hat{T}_2^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{i^\beta j^\alpha a^\beta b^\alpha} t_{i^\beta j^\alpha}^{a^\beta b^\alpha} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j^\alpha a_i^\beta, \quad (3-16)$$

donde la expresión  $t_{i^\beta j^\alpha}^{a^\beta b^\alpha}$  corresponde a una nueva amplitud de excitación doble. Esta nueva amplitud <sup>3</sup> se obtiene al resolver todo un conjunto de nuevas ecuaciones de las amplitudes de AP-MO/CCSD, sobre esta expresión se hará énfasis más adelante. Por lo tanto, el operador de CC completo bajo el esquema APMO luce como<sup>4</sup>:

$$\hat{T}^{APMO} = \sum_{\alpha}^{N_{especies}} \left[ \sum_{(ia)^\alpha} t_i^a a_a^\dagger a_i + \frac{1}{4} \sum_{(ijab)^\alpha} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \right] + \frac{1}{2} \sum_{\beta > \alpha}^{N_{especies}} \left[ \sum_{i^\beta j^\alpha a^\beta b^\alpha} t_{i^\beta j^\alpha}^{a^\beta b^\alpha} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j^\alpha a_i^\beta \right] \quad (3-17)$$

Para utilizar el operador de  $\hat{T}^{APMO}$  y el operador Hamiltoniano  $\hat{H}_{APMO}$  2-166, se requiere que este último esté ordenado normalmente ( $\hat{H}_N^{APMO}$ ); lo que implica que se deben usar los métodos de segunda cuantización explicados con anterioridad para pasar de la ecuación 2-166 al operador  $\hat{H}_N^{APMO}$ . Tal como se usó Orden Normal y el Teorema de Wick para pasar del Hamiltoniano electrónico 2-68 al Hamiltoniano normalmente ordenado 2-80, se debe hacer para el Hamiltoniano de APMO. El procedimiento mediante el cual se obtuvo 2-79 se repite en este paso para demostrar que *el Hamiltoniano de APMO normalmente ordenado es igual al Hamiltoniano de APMO menos la energía del estado basal de APMO/HF*. Retomando el Hamiltoniano de APMO 2-166, la solución en orden normal para los dos primeros términos es la misma que la obtenida desde las ecuaciones 2-77 y 2-78 hasta obtener 2-80. Sin embargo, la secuencia de operadores de segunda cuantización del tercer término presentan el mismo resultado de la ecuación 3-6:

$$\begin{aligned} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha &= \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha\} + \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha\} + \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha\} + \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha\} \\ &+ \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha\} + \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha\} + \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha\} \end{aligned}$$

<sup>3</sup>La cual podría llamarse *amplitud de excitación doble multicomponente*.

<sup>4</sup>Es necesario resaltar que el operador  $\hat{T}^{APMO}$  está truncado solo para tener en cuenta excitaciones sencillas y dobles, por lo tanto se tomará la notación de 3-13 como si fuera el operador de CC total.

$$\begin{aligned}
&= \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha\} - \delta_{p \in i\beta} \delta_{ps}^{\alpha\beta} \{a_q^\dagger a_r^\alpha\} + \delta_{q \in i\beta} \delta_{qs}^\beta \{a_p^\dagger a_r^\alpha\}_v + \delta_{p \in i\alpha} \delta_{pr}^\alpha \{a_q^\dagger a_s^\beta\} \\
&\quad - \delta_{q \in i\alpha} \delta_{qr}^{\beta\alpha} \{a_p^\dagger a_s^\beta\} - \delta_{p \in i\beta} \delta_{ps}^{\alpha\beta} \delta_{q \in i\alpha} \delta_{qr}^{\beta\alpha} + \delta_{p \in i\alpha} \delta_{pr}^\alpha \delta_{q \in i\beta} \delta_{qs}^\beta \\
&= \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha\} + \delta_{q \in i\beta} \delta_{qs}^\beta \{a_p^\dagger a_r^\alpha\} + \delta_{p \in i\alpha} \delta_{pr}^\alpha \{a_q^\dagger a_s^\beta\} + \delta_{p \in i\alpha} \delta_{pr}^\alpha \delta_{q \in i\beta} \delta_{qs}^\beta. \quad (3-18)
\end{aligned}$$

Reemplazando esta última ecuación en el tercer término de 3-6 queda:

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \sum_{\beta > \alpha} \sum_{p^\alpha q^\beta r^\alpha s^\beta} \langle p^\alpha q^\beta | r^\alpha s^\beta \rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha\} + \frac{1}{2} \sum_{(pr)^\alpha i^\beta} \langle p^\alpha i^\beta | r^\alpha i^\beta \rangle \{a_p^\dagger a_r^\alpha\} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{(qs)^\beta i^\alpha} \langle i^\alpha q^\beta | i^\alpha s^\beta \rangle \{a_q^\dagger a_s^\beta\} + \frac{1}{2} \sum_{i^\alpha j^\beta} \langle i^\alpha j^\beta | i^\alpha j^\beta \rangle. \quad (3-19)
\end{aligned}$$

La segunda y la tercera expresión se pueden agrupar adicionando una sumatoria por cada especie cuántica. Así, la nueva expresión condensada es el componente inter-especie (último término) del operador de Fock de 2-165. Mientras que la cuarta expresión de 3-19 corresponde a la contribución inter-especie de la energía de Hartree bajo APMO de la ecuación 2-166. Con lo anterior, solo la primera expresión normalmente ordenada de 3-19 corresponde a la parte inter-especie del operador  $\hat{H}^{APMO}$ . Este operador ordenado normalmente, es:

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{APMO} &= \sum_{\alpha}^{Nespecies} \left[ \sum_{(pq)^\alpha} \langle \phi_p | \hat{h} | \phi_q \rangle \{a_p^\dagger a_q\} + \frac{1}{4} \sum_{(pqrs)^\alpha} \langle pq || rs \rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\} \right] \\
&\quad + \sum_{\alpha}^{Nespecies} \left[ \frac{1}{4} \sum_{(pri)^\alpha} \langle pi || ri \rangle \{a_p^\dagger a_r\} + \sum_{i^\alpha} \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{(ij)^\alpha} \langle ij || ij \rangle \right] \\
&\quad + \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} \left[ \sum_{(pr)^\alpha i^\beta} \langle p^\alpha i^\beta | r^\alpha i^\beta \rangle \{a_p^\dagger a_r^\alpha\} + \sum_{i^\alpha j^\beta} \langle i^\alpha j^\beta | i^\alpha j^\beta \rangle \right] \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\beta > \alpha}^{Nespecies} \sum_{p^\alpha q^\beta r^\alpha s^\beta} \langle p^\alpha q^\beta | r^\alpha s^\beta \rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha\}. \quad (3-20)
\end{aligned}$$

Toda la ecuación anterior se puede simplificar usando el operador de Fock y la ecuación de la energía de APMO:

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{APMO} = & \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} f^\alpha(i) + \frac{1}{4} \sum_{(pqrs)^\alpha} \langle pq || rs \rangle \{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \} + \langle \Phi_0 | \hat{H}^{APMO} | \Phi_0 \rangle \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\beta > \alpha}^{Nespecies} \sum_{p^\alpha q^\beta r^\alpha s^\beta} \langle p^\alpha q^\beta || r^\alpha s^\beta \rangle \{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha \}. \tag{3-21}
\end{aligned}$$

En donde el primer término corresponde al operador de Fock bajo APMO ( $\hat{F}_N^{APMO}$ ), el segundo y el último término dependen de las integrales de dos partículas para una y dos especies cuánticas diferentes ( $\hat{V}_N^{APMO}$ ). Debido a que todos los componentes con el subíndice  $N$  están normalmente ordenados, entonces el Hamiltoniano de APMO normalmente ordenado finalmente es:

$$\hat{H}_N^{APMO} = \hat{F}_N^{APMO} + \hat{V}_N^{APMO} = \hat{H}^{APMO} - \langle \Phi_0 | \hat{H}^{APMO} | \Phi_0 \rangle, \tag{3-22}$$

con esto, queda demostrado que *el Hamiltoniano de APMO normalmente ordenado es igual al Hamiltoniano de APMO menos la energía del estado basal de APMO/HF.*

### Expansión de Hausdorff en CC bajo APMO

Una vez se ha planteado el Hamiltoniano  $\hat{H}_N^{APMO}$  (3-22) y el operador cluster  $\hat{T}^{APMO}$  (3-17) se hace la expansión a cuarto orden como en el caso electrónico. Sin embargo, la obtención de las ecuaciones de la energía y de las amplitudes de APMO/CCSD a partir de los operadores  $\hat{H}_N^{APMO}$  y  $\hat{T}^{APMO}$  es de gran complejidad. Por ende, la expresión de la expansión se escribe en su forma general como:

$$\begin{aligned}
\bar{H}_{APMO} = & e^{-\hat{T}_{APMO}} \hat{H}^{APMO} e^{\hat{T}_{APMO}} = \hat{H}_N^{APMO} + [\hat{H}_N^{APMO}, \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_1^\alpha] + [\hat{H}_N^{APMO}, \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\alpha}] \\
& + [\hat{H}_N^{APMO}, \sum_{\alpha \neq \beta}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\beta}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}_N^{APMO}, \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_1^\alpha], \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_1^\alpha] \\
& + \frac{1}{2} [[\hat{H}_N^{APMO}, \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\alpha}], \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\alpha}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}_N^{APMO}, \sum_{\alpha \neq \beta}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\beta}], \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\alpha}] \\
& + \frac{1}{2} [[\hat{H}_N^{APMO}, \sum_{\alpha \neq \beta}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\beta}], \sum_{\alpha \neq \beta}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\beta}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}_N^{APMO}, \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_1^\alpha], \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\alpha}]
\end{aligned}$$

$$+\frac{1}{2}[[\hat{H}_N^{APMO}, \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_1^{\alpha}], \sum_{\alpha \neq \beta}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\beta}] + \dots \quad (3-23)$$

siendo este operador el usado para obtener las ecuaciones de la energía y de las amplitudes de APMO/CCSD

$$E_{CCSD}^{APMO} - E_0^{APMO} = \langle \Phi_0 | \bar{H}^{APMO} | \Phi_0 \rangle, \quad (3-24)$$

$$0 = \langle \Phi_{i\alpha}^{a\alpha} | \bar{H}^{APMO} | \Phi_0 \rangle, \quad (3-25)$$

$$0 = \langle \Phi_{i\beta}^{a\beta} | \bar{H}^{APMO} | \Phi_0 \rangle, \quad (3-26)$$

$$0 = \langle \Phi_{(ij)\alpha}^{(ab)\alpha} | \bar{H}^{APMO} | \Phi_0 \rangle, \quad (3-27)$$

$$0 = \langle \Phi_{(ij)\beta}^{(ab)\beta} | \bar{H}^{APMO} | \Phi_0 \rangle \quad y \quad (3-28)$$

$$0 = \langle \Phi_{i\alpha j\beta}^{a\alpha b\beta} | \bar{H}^{APMO} | \Phi_0 \rangle. \quad (3-29)$$

Las ecuaciones de las amplitudes 3-25 hasta 3-29 deben ser solucionadas para poder calcular 3-24. La cantidad de expresiones que se generan asciende a miles de términos con soluciones de alta complejidad. Por lo tanto, resolver manualmente toda la expansión es dispendiosa y la posibilidad de obtener ecuaciones con representaciones erróneas es elevada. Es por eso que la mejor manera de evitar la opción anterior, es usando el programa de álgebra simbólica computacional conocida como *SymPy* [20].

### 3.2.1. Introducción al software: SymPyMaq

Los detalles computacionales y las estrategias de programación llevadas a cabo para responder al problema planteado desde la expansión de Hausdorff multicomponente se exponen en la sección 4.1 del siguiente capítulo. En esta parte se presentan los resultados para seguir avanzando en el desarrollo teórico. *SymPy* es una biblioteca escrita en Python para matemáticas simbólicas y tiene como característica el uso de aritmética simbólica para cálculo, álgebra, matemáticas discretas y física cuántica [1, 58]. Sin embargo, esta biblioteca no contempla la manipulación de operadores de segunda cuantización bajo el esquema multicomponente APMO por lo que fue necesario modificar una serie de programas de esta biblioteca. A partir del uso de este software modificado fue

posible obtener desde la expansión de Hausdorff hasta las ecuaciones de energía y amplitudes para APMO/CCSD<sup>5</sup>.

Las operaciones que permiten la manipulación de métodos de segunda cuantización, para el esquema APMO, fueron programadas en la sección de física cuántica de *SymPy*. Con este nuevo programa llamado *SymPyMaq* se hizo la expansión de Hausdorff, usando los operadores  $\hat{H}_N^{APMO}$  y  $\hat{T}_{APMO}$ . Todos los resultados de *SymPyMaq* fueron revisados para su posterior edición, debido a que estos últimos fueron los que se implementaron en *LOWDIN*. El resultado de la expansión de Hausdorff se compone por más de mil términos y toda la simplificación de la presentación de las expresiones fue simplificada por medio de *SymPyMaq*; estas expresiones fueron presentadas parcialmente en la ecuación 3-23.

### 3.2.2. Ecuaciones de la energía de APMO/CCSD

A partir del resultado obtenido para el operador  $\bar{H}^{APMO}$  3-23 se empleó el Teorema de Wick para obtener los términos totalmente contraídos que aportan a la ecuación 3-24. Para esto, nuevamente se usa *SymPyMaq* en donde la gran mayoría de expresiones que se obtienen para la energía no son expresiones totalmente contraídas y evalúan especies de partículas  $\alpha$  en  $\beta$  no pueden ser evaluadas. El resultado que se obtiene de *SymPyMaq* para la ecuación de la energía de APMO/CCSD es:

$$E_{CCSD}^{APMO} (SymPyMaq) = \frac{1}{4} t_{kyly}^{cydy} v_{cydy}^{kylly} + \frac{1}{4} t_{lxkx}^{cxdx} v_{cxdx}^{lxkx} + \frac{1}{4} t_{kxky}^{cxcy} v_{cxcy}^{kxky} + \frac{1}{2} t_{ly}^{cy} t_{ky}^{dy} v_{cydy}^{lyky} \\ + \frac{1}{2} t_{lx}^{cx} t_{kx}^{dx} v_{cxdx}^{lxkx} + \frac{1}{2} t_{kx}^{cx} t_{ky}^{cy} v_{cxcy}^{kxky} + f_{cy}^{ky} t_{ky}^{cy} + f_{cx}^{kx} t_{kx}^{cx} \quad (3-30)$$

En estas ecuaciones la notación es diferente por simplicidad para la representación de álgebra simbólica. Siendo  $v_{ix}^{ax}$  y  $v_{iy}^{ay}$  el componente de las integrales de dos partículas para la especie  $\alpha$  y  $\beta$ . Cada índice está acompañado del carácter  $x$  o  $y$ , con el fin de identificar a qué especie corresponde. Por convención, las ecuaciones que tienen índices precedidos por el carácter  $x$  representan las especies que pertenecen a  $\alpha$  mientras que aquellos índices precedidos por  $y$  corresponden a las especies  $\beta$ . Por último,  $f$  y  $fc$  corresponden a los operadores de Fock para la especie  $\alpha$  y la especie  $\beta$ . La convención usada en la ecuación anterior fue re-escrita para expresar la ecuación de la energía como:

$$E_{CCSD}^{APMO} - E_0^{APMO} = \sum_{\alpha}^{Nespecies} \left\{ \sum_{ia} f_{ia} t_i^a + \frac{1}{4} \sum_{aibj} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{aibj} \langle ij || ab \rangle t_i^a t_j^b \right\} \\ + \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{(ai)^\alpha (bj)^\beta} \langle i^\alpha j^\beta | a^\alpha b^\beta \rangle t_{i^\alpha j^\beta}^{a^\alpha b^\beta} + \sum_{(ai)^\alpha (bj)^\beta} \langle i^\alpha j^\beta | a^\alpha b^\beta \rangle t_{i^\alpha}^{a^\alpha} t_{j^\beta}^{b^\beta} \right\}, \quad (3-31)$$

entre las ecuaciones 3-30 y 3-31 hay un cambio en los factores de repetición. Esto se hace para presentar las ecuaciones en la misma notación que las ecuaciones de APMO.

<sup>5</sup>Las capacidades del programa y los detalles computacionales son explicados en el siguiente capítulo.

### 3.2.3. Ecuaciones de las amplitudes de APMO/CCSD

Los solución de las ecuaciones 3-25 hasta 3-29 usando *SymPyMaq* se presentan en el Anexo B debido a su extensión. En estas ecuaciones aparecen cinco grupos de expresiones que conforman todo el conjunto de las ecuaciones de las amplitudes que son B-2, B-3, B-4, B-5 y B-6.

Aunque las cuatro primeras ecuaciones de las amplitudes corresponden a una sola especie cuántica, lo observado en los resultados es que dependen del número restante de especies cuánticas para poder ser resueltas completamente. Es decir que *para una amplitud de excitación de una única especie* ( $t_{i\alpha}^{a\alpha}$  o  $t_{i\alpha j\alpha}^{a\alpha b\alpha}$ ) en APMO, se requiere de las amplitudes de las otras especies cuánticas del sistema.

Entonces, se puede inferir que *las ecuaciones de las amplitudes en APMO/CCSD correlacionan la interacción entre distintas especies cuánticas, aún cuando el operador es de una sola especie*. Esta característica se observa principalmente en las ecuaciones de las amplitudes de excitaciones sencillas así como sucede en la amplitud de excitación doble inter-especie (B-6). Como se explicó en la sección 2.2.4, por la expansión de Hausdorff es posible tener expresiones totalmente contraídas entre el Hamiltoniano y hasta cuatro operadores de excitación. Lo anterior se evidencia en las ecuaciones de las amplitudes en donde el máximo nivel de excitaciones inter-especies posibles es cuádruple y hace parte de la amplitud  $t_{i\alpha j\beta}^{a\alpha b\beta}$ . Para resolver el conjunto de las cinco ecuaciones de las amplitudes es necesario factorizar las expresiones tal como en la sección 2.2.5.

### 3.2.4. Factorización de APMO/CCSD para la implementación computacional

La igualdad a cero de las ecuaciones de las amplitudes presentadas en el Anexo B cambia para igualarse a las funciones de onda de MP de orden uno y dos (MP1 y MP2) <sup>6</sup> que se conocen como (2-118) y (2-119). En el caso del esquema APMO, se presenta una nueva extensión la cual corresponde a la igualación de la ecuación de las excitaciones dobles inter-especie (B-6) con la función de onda MP2 multicomponente que tiene la siguiente forma:

$$t_{i\alpha j\beta}^{a\alpha b\beta} = \frac{\langle i^\alpha j^\beta | a^\alpha b^\beta \rangle}{\epsilon_i^\alpha + \epsilon_j^\beta - \epsilon_a^\alpha - \epsilon_b^\beta}. \quad (3-32)$$

Para APMO habrá una nueva notación  $D$  que corresponde a los elementos de la diagonal de la matriz de Fock para el caso de múltiples especies que es:

$$(D_{ij}^{ab})^{\alpha\beta} = f_{ii}^\alpha + f_{jj}^\beta - f_{aa}^\alpha - f_{bb}^\beta, \quad (3-33)$$

por lo tanto, la nueva asignación de  $t_{i\alpha j\beta}^{a\alpha b\beta}$  basada en el trabajo de Stanton [38] es:

$$t_{i\alpha j\beta}^{a\alpha b\beta} = \frac{\langle i^\alpha j^\beta | a^\alpha b^\beta \rangle + \dots + \frac{1}{2} f_{kc}^\alpha t_{j\beta}^{b\beta} t_{i\alpha k\alpha}^{a\alpha c\alpha}}{(D_{ij}^{ab})^{\alpha\beta}}. \quad (3-34)$$

<sup>6</sup>Bajo el mismo concepto de la sección 2.2.5.

El numerador de la anterior ecuación sigue siendo (B-6) el cual es factorizado. La anterior factorización junto con la de las otras ecuaciones de las amplitudes de APMO/CCSD del Anexo B, que corresponden a excitaciones sencillas (B-2 y B-3) y excitaciones dobles intra-especie (B-4 y B-5), permite obtener las siguientes ecuaciones:

Ecuación  $T_1^\alpha$ :

$$\begin{aligned} (t_i^a D_i^a)^\alpha &= f_{ai}^\alpha - \frac{1}{2} \sum_{k^\alpha c^\alpha l^\alpha} t_{k^\alpha l^\alpha}^{a^\alpha c^\alpha} \langle lk || ci \rangle^\alpha - \frac{1}{2} \sum_{k^\alpha c^\alpha d^\alpha} t_{i^\alpha k^\alpha}^{c^\alpha d^\alpha} \langle ka || cd \rangle^\alpha + \sum_{c^\alpha} t_{i^\alpha}^{c^\alpha} \mathcal{F}_{ac}^\alpha - \sum_{k^\alpha} t_{k^\alpha}^{a^\alpha} \mathcal{F}_{ki}^\alpha \\ &+ \sum_{k^\alpha c^\alpha} t_{i^\alpha k^\alpha}^{a^\alpha c^\alpha} \mathcal{F}_{kc}^\alpha - \sum_{k^\alpha} t_{k^\alpha}^{c^\alpha} \mathcal{F}_{kc}^{\alpha\beta} + \sum_{k^\beta c^\beta} t_{i^\alpha k^\beta}^{a^\alpha c^\beta} \mathcal{F}_{k^\beta c^\beta}^{\alpha\beta} - \sum_{k^\beta c^\beta} t_{k^\alpha k^\beta}^{a^\alpha c^\beta} \mathcal{F}_{k^\alpha k^\beta}^{\alpha\beta} + \sum_{k^\beta c^\beta} t_{i^\alpha k^\beta}^{c^\alpha c^\beta} \mathcal{F}_{c^\alpha c^\beta}^{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (3-35)$$

ecuación  $T_1^\beta$ :

$$\begin{aligned} (t_i^a D_i^a)^\beta &= f_{ai}^\beta - \frac{1}{2} \sum_{k^\beta c^\beta l^\beta} t_{k^\beta l^\beta}^{a^\beta c^\beta} \langle lk || ci \rangle^\beta - \frac{1}{2} \sum_{k^\beta c^\beta d^\beta} t_{i^\beta k^\beta}^{c^\beta d^\beta} \langle ka || cd \rangle^\beta + \sum_{c^\beta} t_{i^\beta}^{c^\beta} \mathcal{F}_{ac}^\beta - \sum_{k^\beta} t_{k^\beta}^{a^\beta} \mathcal{F}_{ki}^\beta \\ &+ \sum_{k^\beta c^\beta} t_{i^\beta k^\beta}^{a^\beta c^\beta} \mathcal{F}_{kc}^\beta - \sum_{k^\beta} t_{k^\beta}^{c^\beta} \mathcal{F}_{kc}^{\beta\alpha} + \sum_{k^\alpha c^\alpha} t_{i^\beta k^\alpha}^{a^\beta c^\alpha} \mathcal{F}_{k^\alpha c^\alpha}^{\beta\alpha} - \sum_{k^\alpha c^\alpha} t_{k^\beta k^\alpha}^{a^\beta c^\alpha} \mathcal{F}_{k^\beta k^\alpha}^{\beta\alpha} + \sum_{k^\alpha c^\alpha} t_{i^\beta k^\alpha}^{c^\beta c^\alpha} \mathcal{F}_{c^\beta c^\alpha}^{\beta\alpha}, \end{aligned} \quad (3-36)$$

ecuación  $T_2^{\alpha\alpha}$ :

$$\begin{aligned} (t_{ij}^{ab} D_{ij}^{ab})^{\alpha\alpha} &= \langle ab || ij \rangle^\alpha + P_{ab} \left( \sum_c t_{i^\alpha j^\alpha}^{a^\alpha c^\alpha} \left\{ \mathcal{F}_{bc}^\alpha - \frac{1}{2} \sum_k t_{k^\alpha}^{b^\alpha} \mathcal{F}_{kc}^\alpha \right\} \right) \\ &- P_{ij} \left( \sum_k t_{i^\alpha k^\alpha}^{a^\alpha b^\alpha} \left\{ \mathcal{F}_{kj}^\alpha + \frac{1}{2} \sum_c t_{j^\alpha}^{c^\alpha} t_{kc}^\alpha \right\} \right) + \frac{1}{2} \sum_{kl} \tau_{k^\alpha l^\alpha}^{a^\alpha b^\alpha} \mathcal{W}_{klij}^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{cd} \tau_{i^\alpha j^\alpha}^{c^\alpha d^\alpha} \mathcal{W}_{abcd}^\alpha \\ &+ P_{ij} P_{ab} \left( \sum_{kc} \left\{ t_{i^\alpha k^\alpha}^{a^\alpha c^\alpha} \mathcal{W}_{kbc}^\alpha - t_{i^\alpha}^{c^\alpha} t_{k^\alpha}^{a^\alpha} \langle kb || cj \rangle^\alpha \right\} \right) + P_{ij} \left( \sum_c t_{i^\alpha}^{c^\alpha} \langle ab || cj \rangle^\alpha \right) \\ &- P_{ab} \left( \sum_k t_{k^\alpha}^{a^\alpha} \langle kb || cj \rangle^\alpha \right) + \frac{1}{2} P_{ab} P_{ij} \left( t_{i^\alpha k^\beta}^{a^\alpha c^\beta} \mathcal{W}_{k^\alpha k^\beta c^\alpha c^\beta} \right) \end{aligned} \quad (3-37)$$

ecuación  $T_2^{\beta\beta}$ :

$$\begin{aligned} (t_{ij}^{ab} D_{ij}^{ab})^{\beta\beta} &= \langle ab || ij \rangle^\beta + P_{ab} \left( \sum_c t_{i^\beta j^\beta}^{a^\beta c^\beta} \left\{ \mathcal{F}_{bc}^\beta - \frac{1}{2} \sum_k t_{k^\beta}^{b^\beta} \mathcal{F}_{kc}^\beta \right\} \right) \\ &- P_{ij} \left( \sum_k t_{i^\beta k^\beta}^{a^\beta b^\beta} \left\{ \mathcal{F}_{kj}^\beta + \frac{1}{2} \sum_c t_{j^\beta}^{c^\beta} t_{kc}^\beta \right\} \right) + \frac{1}{2} \sum_{kl} \tau_{k^\beta l^\beta}^{a^\beta b^\beta} \mathcal{W}_{klij}^\beta + \frac{1}{2} \sum_{cd} \tau_{i^\beta j^\beta}^{c^\beta d^\beta} \mathcal{W}_{abcd}^\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +P_{ij}P_{ab} \left( \sum_{kc} \left\{ t_{i\beta k\beta}^{a\beta c\beta} \mathcal{W}_{kbci}^{\beta} - t_{i\beta}^{c\beta} t_{k\beta}^{a\beta} \langle kb||cj \rangle^{\beta} \right\} \right) + P_{ij} \left( \sum_c t_{i\beta}^{c\beta} \langle ab||cj \rangle^{\beta} \right) \\
& - P_{ab} \left( \sum_k t_{k\beta}^{a\beta} \langle kb||cj \rangle^{\beta} \right) + \frac{1}{2} P_{ab} P_{ij} \left( t_{i\beta k\alpha}^{a\beta c\alpha} \mathcal{W}_{k\beta k\alpha c\beta c\alpha} \right) \quad (3-38)
\end{aligned}$$

ecuación  $T_2^{\alpha\beta}$ :

$$\begin{aligned}
(t_{ij}^{ab} D_{ij}^{ab})^{\alpha\beta} &= \langle a^{\alpha} b^{\beta} | i^{\alpha} j^{\beta} \rangle - \frac{1}{2} t_{k\beta}^{b\beta} \mathcal{W}_{bkb}^{\beta} + \frac{1}{2} t_{j\beta}^{c\beta} \mathcal{W}_{cjb}^{\beta} - \frac{1}{2} t_{k\alpha}^{a\alpha} \mathcal{W}_{aka}^{\alpha} + \frac{1}{2} t_{i\alpha}^{c\alpha} \mathcal{W}_{cia}^{\alpha} + \frac{1}{2} t_{i\alpha j\beta}^{c\alpha b\beta} \mathcal{F}_{kac\alpha}^{\alpha} \\
& + \frac{1}{2} t_{i\alpha j\beta}^{a\alpha c\beta} \mathcal{F}_{kbcd}^{\beta} - \frac{1}{2} t_{k\alpha j\beta}^{a\alpha b\beta} \mathcal{F}_{klic}^{\alpha} - \frac{1}{2} t_{i\alpha k\beta}^{a\alpha b\beta} \mathcal{F}_{kljc}^{\beta} + \frac{1}{2} t_{j\beta k\alpha}^{b\beta c\alpha} \mathcal{W}_{akic}^{\alpha} + \frac{1}{2} t_{i\alpha k\beta}^{a\alpha c\beta} \mathcal{W}_{bkjc}^{\beta} \\
& + \frac{1}{2} t_{i\alpha l\alpha}^{a\alpha d\alpha} \mathcal{W}_{adil}^{\alpha} + \frac{1}{2} t_{j\beta l\beta}^{b\beta d\beta} \mathcal{W}_{bdjl}^{\beta} + \frac{1}{2} t_{i\alpha k\alpha}^{a\alpha c\alpha} \mathcal{W}_{kkcc}^{\beta} + \frac{1}{2} t_{j\beta k\beta}^{b\beta c\beta} \mathcal{W}_{kkcc}^{\alpha} + \frac{1}{2} \tilde{\tau}_{i\alpha k\alpha}^{a\alpha c\alpha} \tilde{\tau}_{j\beta k\beta}^{b\beta c\beta} \langle k^{\alpha} k^{\beta} | c^{\alpha} c^{\beta} \rangle \\
& + \frac{1}{2} \left( \tilde{\tau}_{k\alpha k\beta}^{a\alpha b\beta} \langle k^{\alpha} k^{\beta} | i^{\alpha} j^{\beta} \rangle - \tilde{\tau}_{i\alpha k\beta}^{c\alpha b\beta} \langle a^{\alpha} k^{\beta} | c^{\alpha} j^{\beta} \rangle - \tilde{\tau}_{k\alpha j\beta}^{a\alpha c\beta} \langle k^{\alpha} b^{\beta} | i^{\alpha} c^{\beta} \rangle + \tilde{\tau}_{i\alpha j\beta}^{c\alpha c\beta} \langle a^{\alpha} b^{\beta} | c^{\alpha} c^{\beta} \rangle \right) \\
& - \frac{1}{2} \left( \tilde{\tau}_{k\alpha j\beta k\beta}^{a\alpha b\beta c\beta} \langle k^{\alpha} k^{\beta} | i^{\alpha} c^{\beta} \rangle + \tilde{\tau}_{i\alpha k\beta j\beta}^{c\alpha b\beta c\beta} \langle a^{\alpha} k^{\beta} | c^{\alpha} c^{\beta} \rangle + \tilde{\tau}_{k\alpha i\alpha j\beta}^{a\alpha c\alpha c\beta} \langle k^{\alpha} k^{\beta} | c^{\alpha} c^{\beta} \rangle + \tilde{\tau}_{i\alpha k\alpha k\beta}^{a\alpha c\alpha b\beta} \langle k^{\beta} k^{\alpha} | j^{\beta} c^{\alpha} \rangle \right) \\
& + \frac{1}{2} \tau_{i\alpha k\alpha}^{a\alpha c\alpha} \tau_{j\beta l\alpha}^{b\beta d\alpha} \langle kl||cd \rangle^{\alpha} + \frac{1}{2} \tau_{j\beta l\beta}^{b\beta d\beta} \tau_{i\alpha k\beta}^{a\alpha c\beta} \langle kl||cd \rangle^{\beta}. \quad (3-39)
\end{aligned}$$

Al presentar las ecuaciones en este modo de factorización, se generan ecuaciones intermedias que dependen de la matriz de Fock, de las integrales de dos partículas y del tipo de amplitudes (sencillas, dobles y dobles para inter-especie) así como la definición de nuevos operadores de excitación efectivos de dos y tres partículas <sup>7</sup>.

Como resultado de la factorización de las ecuaciones de las amplitudes de APMO/CCSD fue posible la implementación computacional. Por otra parte, las ecuaciones de  $T_1^{\alpha}$ ,  $T_1^{\beta}$ ,  $T_2^{\alpha\alpha}$ ,  $T_2^{\beta\beta}$  fueron reducidas para presentarse bajo una nueva sumatoria de especies cuánticas.

Con la implementación computacional de las ecuaciones (3-31), (3-35), (3-36), (3-37), (3-38), (3-39) y las ecuaciones del anexo C, es posible calcular la energía de APMO/CCSD para sistemas moleculares con múltiples especies cuánticas. El procedimiento con el que se realiza el cálculo es similar al descrito en la sección 2.2.5:

- Se hace la asignación inicial para  $t_{i\alpha}^{a\alpha}$ ,  $t_{i\beta}^{a\beta}$ ,  $t_{i\alpha j\alpha}^{a\alpha b\alpha}$  y  $t_{i\beta j\beta}^{a\beta b\beta}$  con las funciones de onda de MP. Para la amplitud de excitación doble inter-especie se usa la función de onda asignada en 3-32 dando como resultado para la energía de APMO/CCSD:

<sup>7</sup>Este grupo de ecuaciones se presenta en el Anexo C (C-39 y C-40).

$$\begin{aligned}
E_{CCSD}^{APMO} = & \frac{1}{4} \sum_{(aibj)^\alpha} \langle ij || ab \rangle^\alpha \left( \frac{\langle ij || ab \rangle^\alpha}{\epsilon_i^\alpha + \epsilon_j^\alpha - \epsilon_a^\alpha - \epsilon_b^\alpha} \right) + \frac{1}{4} \sum_{(aibj)^\beta} \langle ij || ab \rangle^\beta \left( \frac{\langle ij || ab \rangle^\beta}{\epsilon_i^\beta + \epsilon_j^\beta - \epsilon_a^\beta - \epsilon_b^\beta} \right) \\
& + \sum_{(ai)^\alpha (bj)^\beta} \langle i^\alpha j^\beta | a^\alpha b^\beta \rangle \left( \frac{\langle i^\alpha j^\beta | a^\alpha b^\beta \rangle}{\epsilon_i^\alpha + \epsilon_j^\beta - \epsilon_a^\alpha - \epsilon_b^\beta} \right), \tag{3-40}
\end{aligned}$$

esta energía corresponde a la corrección de la energía de APMO/MP2, por lo tanto *la primera iteración para el cálculo de la energía de APMO/CCSD corresponde a la corrección de la energía de APMO/MP2.*

- Las siguientes iteraciones para obtener el valor de la energía de APMO/CCSD se realizan con el mismo procedimiento utilizado en la sección 2.2.5.

Lo anterior muestra que el fundamento físico de la teoría de MP y de CC también se pueden relacionar en el esquema multicomponente de la misma manera que estaban relacionados éstas dos teorías para estructura electrónica. Por consiguiente es posible hacer la extensión de APMO/CCSD hacia excitaciones triples manejando ordenes de perturbación bajo APMO.

### 3.2.5. Derivación de APMO/CCSD(T) por MBPT

A partir de los componentes del Hamiltoniano de APMO con excitaciones sencillas y dobles se construye la perturbación para excitaciones triples como en el Hamiltoniano electrónico [18, 19, 34, 48]. El operador de partida para hacer la perturbación corresponde al Hamiltoniano de APMO normalmente ordenado 3-22, en donde el operador de Fock de APMO corresponde a la perturbación de orden cero y el operador de dos partículas corresponde a la perturbación de primer orden

$$\hat{H}_N^{APMO} = \hat{H}^{APMO(0)} + \hat{H}^{APMO(1)} = \hat{F}_N^{APMO} + \hat{V}_N^{APMO}, \tag{3-41}$$

la función de onda en la que ocurre la perturbación se representa como una combinación lineal de estados excitados de modo que:

$$\Psi_{APMO}^{(n)} = \sum_{\alpha} \sum_{(ia)^\alpha} a_{i^\alpha}^{\alpha(n)} \Phi_{i^\alpha}^{\alpha} + \frac{1}{4} \sum_{\beta > \alpha} \sum_{(ia)^\alpha (jb)^\beta} a_{i^\alpha j^\beta}^{\alpha\beta(n)} \Phi_{i^\alpha j^\beta}^{\alpha\beta} + \dots \tag{3-42}$$

y en el caso del operador de cluster 3-13 se puede expresar de la siguiente manera

$$\hat{T}_n^{APMO} = \sum_{\alpha} \left[ \hat{T}_n^{\alpha(1)} + \hat{T}_n^{\alpha(2)} \right] + \sum_{\beta \neq \alpha} \hat{T}_n^{\alpha\beta(2)}, \tag{3-43}$$

en donde solo para  $\hat{T}_1^{\alpha(1)}$  no hay excitaciones entre diferentes especies cuánticas, pero para las demás posibilidades si. En el caso de  $\hat{T}_1^{APMO}$  de segundo orden y  $\hat{T}_2^{APMO}$  de primer orden es

$$\hat{T}_1^{APMO(2)} = \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_1^{\alpha} \hat{T}_1^{\alpha} + \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} \hat{T}_1^{\alpha} \hat{T}_1^{\beta}, \quad (3-44)$$

$$\hat{T}_2^{APMO(1)} = \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\alpha} + \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\beta}. \quad (3-45)$$

Esto hace que aumente el número de operaciones en los conmutadores, sin embargo el número de casos que toman valor cero también aumentan. Es el caso de los productos de parejas de operadores como  $A^{\alpha} B^{\beta}$ ,  $A^{\alpha\beta} B^{\alpha}$  y  $A^{\alpha\beta} B^{\beta}$  que tienen valor cero<sup>8</sup>. Al realizar la expansión de Hausdorff (3-23), el Hamiltoniano  $\hat{H}_N^{APMO}$  se puede escribir en términos de órdenes de perturbación

$$\bar{H}_{APMO} = \bar{H}_{APMO}^{(0)} + \bar{H}_{APMO}^{(1)} + \bar{H}_{APMO}^{(2)} + \dots \quad (3-46)$$

Como ya se conocen los términos que aportan a la ecuación de la energía 3-31, al expandir  $\bar{H}_{APMO}$  para primer y segundo orden las únicas expresiones que aportan son

$$\bar{H}_{APMO}^{(1)} = \hat{V}_N^{APMO} + (\hat{F}_N^{APMO} \hat{T}_2^{APMO(1)})_c \quad y \quad (3-47)$$

$$\bar{H}_{APMO}^{(2)} = (\hat{F}_N^{APMO} \hat{T}_1^{APMO(2)} + \hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_2^{APMO(1)} + \frac{1}{2} \hat{F}_N^{APMO} (\hat{T}_2^{APMO(1)})^2)_c. \quad (3-48)$$

Por consiguiente la energía de segundo orden es

$$E_{APMO}^{(2)} = \langle \Phi_0 | (\hat{F}_N^{APMO} \hat{T}_1^{APMO(2)} + \hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_2^{APMO(1)} + \frac{1}{2} \hat{F}_N^{APMO} (\hat{T}_2^{APMO(1)})^2)_c | \Phi_0 \rangle, \quad (3-49)$$

en la cual, como en la solución electrónica 2-147, solo el segundo término aporta a la energía

$$E_{APMO}^{(2)} = \langle \Phi_0 | (\hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_2^{APMO(1)})_c | \Phi_0 \rangle, \quad (3-50)$$

reemplazando el tercer y cuarto término de 3-31 y la ecuación 3-45 en 3-50 se obtiene como resultado

$$E_{APMO}^{(2)} = \langle \Phi_0 | \left\{ \frac{1}{4} \sum_{\alpha}^{Nespecies} \sum_{(aij)^{\alpha}} \langle ij || ab \rangle^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} \sum_{(ai)^{\alpha} (bj)^{\beta}} \langle i^{\alpha} j^{\beta} || a^{\alpha} b^{\beta} \rangle \right\} \times$$

<sup>8</sup>A diferencia de las restricciones planteadas para el Teorema de Wick, en estos conmutadores el valor es cero debido a que por propiedades de operadores, el producto de dos operadores con variables independientes no puede evaluarse.

$$\left\{ \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\alpha} + \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\beta} \right\} |\Phi_0\rangle. \quad (3-51)$$

Por propiedades de conmutación, la mayoría de productos entre operadores de especies  $\alpha$  y  $\beta$  tienen valor cero,

$$\begin{aligned} E_{APMO}^{(2)} = & \langle \Phi_0 | \left\{ \frac{1}{4} \sum_{\alpha}^{Nespecies} \sum_{(aij)^{\alpha}} \langle ij || ab \rangle^{\alpha} \right\} \left\{ \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\alpha} + \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\beta} \right\} | \Phi_0 \rangle \\ & + \langle \Phi_0 | \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} \sum_{(ai)^{\alpha} (bj)^{\beta}} \langle i^{\alpha} j^{\beta} | a^{\alpha} b^{\beta} \rangle \right\} \left\{ \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\beta} \right\} | \Phi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (3-52)$$

y por Teorema de Wick los productos entre operadores de tipo  $A^{\alpha} B^{\alpha\beta}$  no pueden ser evaluados al no tener todas las expresiones totalmente contraídas sin que se formen deltas de Kronecker entre especies cuánticas diferentes, por ende

$$\begin{aligned} E_{APMO}^{(2)} = & \langle \Phi_0 | \left\{ \frac{1}{4} \sum_{\alpha}^{Nespecies} \sum_{(aij)^{\alpha}} \langle ij || ab \rangle^{\alpha} \right\} \left\{ \sum_{\alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\alpha} \right\} | \Phi_0 \rangle \\ & + \langle \Phi_0 | \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} \sum_{(ai)^{\alpha} (bj)^{\beta}} \langle i^{\alpha} j^{\beta} | a^{\alpha} b^{\beta} \rangle \right\} \left\{ \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} \hat{T}_2^{\alpha\beta} \right\} | \Phi_0 \rangle \\ = & \frac{1}{4} \sum_{\alpha}^{Nespecies} \sum_{(aij)^{\alpha}} \langle ij || ab \rangle^{\alpha} t_{ij}^{\alpha\beta(1)} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha}^{Nespecies} \sum_{(ai)^{\alpha} (bj)^{\beta}} \langle i^{\alpha} j^{\beta} | a^{\alpha} b^{\beta} \rangle t_{i^{\alpha} j^{\beta}}^{\alpha\beta(1)} \end{aligned} \quad (3-53)$$

Tal como en el caso de 2-119 y 3-32, la asignación de funciones de onda de MP2 y APMO/MP2 a las amplitudes de excitaciones dobles como suposición inicial para poder calcular la energía de segundo orden obtiene como resultado:

$$\begin{aligned} E_{APMO}^{(2)} = & \frac{1}{4} \sum_{\alpha}^{Nespecies} \sum_{(aij)^{\alpha}} \langle ij || ab \rangle^{\alpha} \left( \frac{\langle ij || ab \rangle^{\alpha}}{\epsilon_i^{\alpha} + \epsilon_j^{\alpha} - \epsilon_a^{\alpha} - \epsilon_b^{\alpha}} \right) \\ & + \sum_{(ai)^{\alpha} (bj)^{\beta}} \langle i^{\alpha} j^{\beta} | a^{\alpha} b^{\beta} \rangle \left( \frac{\langle i^{\alpha} j^{\beta} | a^{\alpha} b^{\beta} \rangle}{\epsilon_i^{\alpha} + \epsilon_j^{\beta} - \epsilon_a^{\alpha} - \epsilon_b^{\beta}} \right) \\ = & \frac{1}{4} \sum_{\alpha}^{Nespecies} \sum_{(aij)^{\alpha}} \left( \frac{|\langle ij || ab \rangle^{\alpha}|^2}{\epsilon_i^{\alpha} + \epsilon_j^{\alpha} - \epsilon_a^{\alpha} - \epsilon_b^{\alpha}} \right) + \sum_{(ai)^{\alpha} (bj)^{\beta}} \left( \frac{|\langle i^{\alpha} j^{\beta} | a^{\alpha} b^{\beta} \rangle|^2}{\epsilon_i^{\alpha} + \epsilon_j^{\beta} - \epsilon_a^{\alpha} - \epsilon_b^{\beta}} \right), \end{aligned} \quad (3-54)$$

el cual corresponde a la energía de APMO/MP2. Este resultado se obtiene igualmente cuando se resuelve la ecuación de la energía de APMO/CCSD en el primer ciclo de convergencia <sup>9</sup>.

Con lo anterior se demuestra que *al usar la función de onda de APMO/MP2 en las amplitudes de excitaciones dobles, para resolver la ecuación de la energía de APMO/CCSD, se obtiene como resultado la energía del método APMO/MP2*. Esto inicialmente fue demostrado en la sección 2.2.6 del capítulo anterior llegando a la ecuación 3-40 y, al llegar nuevamente al resultado de MP2 multicomponente en (3-54), se muestra la alta relación que tiene la teoría de MP con la de CC bajo el esquema de APMO.

### Corrección a excitaciones triples (T) bajo el esquema APMO

Las perturbaciones superiores al segundo orden se expresan utilizando el mismo planteamiento de la sección 2.2.6. De igual manera para esta sección, el cálculo de amplitudes y de la energía para excitaciones triples depende del resultado convergido de APMO/CCSD. El cuarto orden de energía es el siguiente:

$$E^{(4)}_{APMO} = \langle \Phi_0 | \bar{H}_{APMO}^{(4)} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | (\hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_2^{APMO(3)})_c | \Phi_0 \rangle$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{\alpha}^{N_{especies}} \sum_{(abj)^{\alpha}} \langle ij || ab \rangle^{\alpha} t_{ij}^{ab(3)} + \sum_{(ai)^{\alpha}(bj)^{\beta}} \langle i^{\alpha} j^{\beta} | a^{\alpha} b^{\beta} \rangle t_{i^{\alpha} j^{\beta}}^{a^{\alpha} b^{\beta}(3)}, \quad (3-55)$$

las amplitudes  $t_{ij}^{ab(3)}$  y  $t_{i^{\alpha} j^{\beta}}^{a^{\alpha} b^{\beta}(3)}$  provienen del operador  $\bar{H}_{APMO}^{(3)}$ , pero en este caso el determinante no es de tipo  $\Phi_{ij}^{ab}$  como en 2-151; En APMO son necesarios  $n$  determinantes <sup>10</sup> intra-especies y  $\frac{n(n-1)}{2}$  determinantes <sup>11</sup> inter-especie.

De manera general para un sistema de dos partículas cuánticas  $\alpha$  y  $\beta$  <sup>12</sup> se requieren dos determinantes intra-especie y uno inter-especie para formar las siguientes ecuaciones:

$$0 = \langle \Phi_{(ij)^{\alpha}}^{(ab)^{\alpha}} | \bar{H}_{APMO}^{(3)} | \Phi_0 \rangle, \quad 0 = \langle \Phi_{(ij)^{\beta}}^{(ab)^{\beta}} | \bar{H}_{APMO}^{(3)} | \Phi_0 \rangle \quad \text{y} \quad 0 = \langle \Phi_{i^{\alpha} j^{\beta}}^{a^{\alpha} b^{\beta}} | \bar{H}_{APMO}^{(3)} | \Phi_0 \rangle. \quad (3-56)$$

Siendo  $\bar{H}_{APMO}^{(3)}$

$$\bar{H}_{APMO}^{(3)} = (\hat{F}_N^{APMO} \hat{T}_1^{APMO(3)} + \hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_1^{APMO(2)} + \hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_2^{APMO(2)} + \hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_3^{APMO(2)} + \frac{1}{2} \hat{F}_N^{APMO} (\hat{T}_2^{APMO(3)})^2)_c, \quad (3-57)$$

<sup>9</sup>En la primera iteración se toma como amplitudes de excitación dobles, la función de onda de APMO/MP2.

<sup>10</sup> $n$  corresponde al número de especies cuánticas diferentes.

<sup>11</sup>corresponde al número de combinaciones entre dos especies cuánticas  $\alpha$  y  $\beta$ .

<sup>12</sup>Por cuestiones de simplicidad en explicación de las ecuaciones, se usa como ejemplo un sistema solo con dos especies cuánticas.

de la anterior expresión solo las excitaciones de la forma  $\hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_3^{APMO(2)}$  contribuyen a la perturbación de cuarto y quinto orden, por lo que deben construirse a partir de las excitaciones sencillas y dobles. Por consiguiente, se propone modificar el operador para cuarto y quinto orden

$$\hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_3^{APMO(2)} |\Phi_0\rangle \equiv \mathcal{Q}_3((\hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_2^{APMO})_c) |\Phi_0\rangle + \mathcal{Q}_3(\hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_1^{APMO}) |\Phi_0\rangle, \quad (3-58)$$

$$E^{(4)} = \mathcal{Q}_3((\hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_2^{APMO})_c) |\Phi_0\rangle, \quad (3-59)$$

$$E^{(5)} = \mathcal{Q}_3(\hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_1^{APMO}) |\Phi_0\rangle. \quad (3-60)$$

En esta propuesta para cuarto y quinto orden de perturbación, el objetivo es escribir las excitaciones triples en términos de operadores y amplitudes ya ampliamente conocidas y desarrolladas en esta extensión. El desarrollo de excitaciones triples perturbativas se puede realizar por medio de diagramación de Feynman [29], sin embargo existen métodos de momentos de las ecuaciones de CC (MMCC) [59] que hacen posible tal extensión. La manera correcta de hacer esta extensión a excitaciones triples es utilizando diagramación de Feynman, sin embargo la garantía de que la propuesta es efectiva se debe a que al adicionar al estado basal y estado excitado del cálculo aproximado de CC una corrección no iterativa de la energía, entonces es posible obtener la solución con resultados comparables a los que se hubieran obtenido originalmente solo con CC. Este planteamiento se conoce como método de momentos que es aplicado para las ecuaciones de Coupled Cluster (MMCC) [59].

En las ecuaciones 3-59 y 3-60,  $\mathcal{Q}_i$  es un operador de proyección con  $i$  configuraciones de estados excitados relativos al determinante en el estado basal  $\Psi_0$ . Esta proyección se ha trabajado a lo largo del documento como la secuencia de operadores en segunda cuantización que modifican a la función de onda.

En este planteamiento de excitaciones triples solo serán representadas por un determinante afectado por el operador de proyección  $\mathcal{Q}_i$  y los operadores seguirán siendo de excitaciones sencillas y dobles. Entre el quinto orden ya no se presenta la notación  $c$ , debido a que las expresiones iniciales del operador no están totalmente contraídas <sup>13</sup>.

Para excitaciones triples en APMO existen de varios tipos de interacción inter-especie:

$$\hat{T}_3^{APMO(2)} |\Phi_0^{APMO}\rangle = \sum_{\alpha}^{N_{\text{especies}}} \hat{T}_3^{\alpha\alpha\alpha} |\Phi_0^{APMO}\rangle + \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_{\text{especies}}} (\hat{T}_3^{\alpha\beta\beta} + \hat{T}_3^{\alpha\alpha\beta}) |\Phi_0^{APMO}\rangle. \quad (3-61)$$

Estas dos interacciones inter-especie  $\alpha\beta\beta$  y  $\alpha\alpha\beta$  van a estar presentes en el operador de proyección que también se conoce como componente de tres cuerpos de MBPT  $\mathcal{Q}_3$  con lo que los

<sup>13</sup>Los resultados totalmente contraídos aparecerán cuando se incluya el operador de proyección  $\mathcal{Q}_3$ , esta condición se hace con el fin de obtener una descripción de excitaciones triples en términos de excitaciones sencillas.

operadores cluster al volver a estar escritos en términos de excitaciones sencillas y dobles no van a tener este aumento en el tipo de interacciones. Por consiguiente, el componente de tres cuerpos de MBPT multicomponente luce de la siguiente manera:

$$\hat{T}_3^{APMO(2)} \equiv \mathcal{Q}_3^{APMO} = \sum_{\alpha}^{N_{\text{especies}}} \mathcal{Q}_3^{\alpha\alpha\alpha} + \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_{\text{especies}}} \left( \mathcal{Q}_3^{\alpha\beta\beta} + \mathcal{Q}_3^{\alpha\alpha\beta} \right). \quad (3-62)$$

Entonces las amplitudes de excitación triples de cuarto y quinto orden se obtienen al resolver:

$$\hat{T}_3^{APMO(2)} \equiv \mathcal{Q}_3^{APMO} = \sum_{\alpha}^{N_{\text{especies}}} \mathcal{Q}_3^{\alpha\alpha\alpha} + \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_{\text{especies}}} \left( \mathcal{Q}_3^{\alpha\beta\beta} + \mathcal{Q}_3^{\alpha\alpha\beta} \right), \quad (3-63)$$

utilizando las ecuaciones 3-59 y 3-59 en (3-63) se encuentra la ecuación que se debe resolver para encontrar la contribución de de energía de excitaciones triples perturbativas

$$E_{APMO}^{(T)} = \mathcal{Q}_3^{APMO} \{ (\hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_2^{APMO})_c + \hat{V}_N^{APMO} \hat{T}_1^{APMO} \} \quad (3-64)$$

Estos operadores solo pueden actuar entre ellos si dependen de las mismas variables, debido a esto se pueden separar todos los componentes que dependen de una sola especie cuántica de los que no. La solución para una sola especie está en la sección 2.2.6; para múltiples especies se va a separar por órdenes de perturbación.

$$\begin{aligned} E_{APMO}^{(4)} &= \{ \mathcal{Q}_3^{\alpha\beta\beta} + \mathcal{Q}_3^{\alpha\alpha\beta} \} \{ (\hat{V}_N^{\alpha\beta} \hat{T}_2^{\alpha\beta})_c \} \\ &= \langle \Phi_{i\alpha(jk)\beta}^{a\alpha(bc)\beta} | (\hat{V}_N^{\alpha\beta} \hat{T}_2^{\alpha\beta})_c | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_{(ij)\alpha k\beta}^{(ab)\alpha c\beta} | (\hat{V}_N^{\alpha\beta} \hat{T}_2^{\alpha\beta})_c | \Phi_0 \rangle \quad y \end{aligned} \quad (3-65)$$

$$\begin{aligned} E_{APMO}^{(5)} &= \{ \mathcal{Q}_3^{\alpha\beta\beta} + \mathcal{Q}_3^{\alpha\alpha\beta} \} \{ \hat{V}_N^{\alpha\beta} \hat{T}_1^{\alpha\beta} \} \\ &= \langle \Phi_{i\alpha(jk)\beta}^{a\alpha(bc)\beta} | \hat{V}_N^{\alpha\beta} \hat{T}_1^{\alpha\beta} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_{(ij)\alpha k\beta}^{(ab)\alpha c\beta} | \hat{V}_N^{\alpha\beta} \hat{T}_1^{\alpha\beta} | \Phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (3-66)$$

Donde expresando la ecuación 3-65 con la secuencia de operadores en segunda cuantización e igualando a cero se obtiene

$$\begin{aligned} 0 = \sum_{(pr)^\alpha (qs)^\beta} \sum_{(ai)^\alpha (bj)^\beta} \langle p^\alpha q^\beta | r^\alpha s^\beta \rangle t_{i\alpha j\beta}^{a\alpha b\beta(3)} \{ & \{ a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger a_c^\beta a_b^\beta a_a^\alpha \} \{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha \} \times \\ & \{ a_d^\dagger a_e^\dagger a_m^\beta a_l^\alpha \} + \{ a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger a_c^\beta a_b^\beta a_a^\alpha \} \{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha \} \{ a_d^\dagger a_e^\dagger a_m^\beta a_l^\alpha \} \} \quad (3-67) \end{aligned}$$

y para la ecuación 3-66 el resultado es

$$0 = \sum_{(pr)^\alpha (qs)^\beta} \sum_{(ai)^\alpha} \langle p^\alpha q^\beta | r^\alpha s^\beta \rangle t_{i\alpha}^{a\alpha(3)} \{ \{ a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger a_c^\beta a_b^\beta a_a^\alpha \} \{ a_p^\dagger a_q^\dagger a_s^\beta a_r^\alpha \} \times$$

$$\{a_d^{\dagger\alpha} a_l^\alpha\} + \{a_i^{\dagger\alpha} a_j^{\dagger\alpha} a_k^{\dagger\beta} a_c^\beta a_b^\alpha a_a^\alpha\} \{a_p^{\dagger\alpha} a_q^{\dagger\beta} a_s^\beta a_r^\alpha\} \{a_d^{\dagger\alpha} a_l^\alpha\} \quad (3-68)$$

Al realizar Teorema de Wick se obtiene como resultado para (3-67)

$$0 = P_{(i^\alpha/(jk)^\beta)} P_{(a^\alpha/(bc)^\beta)} \left[ \sum_{e^\beta} t_{i^\alpha j^\beta}^{\alpha e^\beta} \langle ek || bc \rangle^\beta - \sum_{m^\beta} t_{i^\alpha m^\beta}^{\alpha b^\beta} \langle mc || jk \rangle^\beta \right] \quad y$$

$$0 = P_{(i^\alpha/j^\alpha k^\beta)} P_{(a^\alpha/b^\alpha c^\beta)} \left[ \sum_{e^\alpha} t_{i^\alpha j^\alpha}^{\alpha e^\alpha} \langle e^\alpha k^\beta | b^\alpha c^\beta \rangle - \sum_{m^\alpha} t_{i^\alpha m^\alpha}^{\alpha b^\alpha} \langle m^\alpha c^\beta | j^\alpha k^\beta \rangle \right],$$

y en el caso de (3-66) el resultado es

$$0 = P_{(i^\alpha/(jk)^\beta)} P_{(a^\alpha/(bc)^\beta)} t_{i^\alpha}^{\alpha} \langle jk || bc \rangle^\beta \quad y \quad 0 = P_{(i^\alpha/j^\alpha k^\beta)} P_{(a^\alpha/b^\alpha c^\beta)} t_{i^\alpha}^{\alpha} \langle j^\alpha k^\beta | b^\alpha c^\beta \rangle \quad (3-69)$$

Para el conjunto de ecuaciones de amplitudes de cuarto y quinto orden se soluciona de manera similar como en la sección de factorización 2.2.5 expuesta anteriormente.

$$D_{i^\alpha j^\beta k^\beta}^{\alpha b^\beta c^\beta} t_{i^\alpha j^\beta k^\beta}^{\alpha b^\beta c^\beta} (c) = P_{(i^\alpha/(jk)^\beta)} P_{(a^\alpha/(bc)^\beta)} \left[ \sum_{e^\beta} t_{i^\alpha j^\beta}^{\alpha e^\beta} \langle ek || bc \rangle^\beta - \sum_{m^\beta} t_{i^\alpha m^\beta}^{\alpha b^\beta} \langle mc || jk \rangle^\beta \right] \quad y$$

$$D_{i^\alpha j^\alpha k^\beta}^{\alpha b^\alpha c^\beta} t_{i^\alpha j^\alpha k^\beta}^{\alpha b^\alpha c^\beta} (c) = P_{(i^\alpha/j^\alpha k^\beta)} P_{(a^\alpha/b^\alpha c^\beta)} \left[ \sum_{e^\alpha} t_{i^\alpha j^\alpha}^{\alpha e^\alpha} \langle e^\alpha k^\beta | b^\alpha c^\beta \rangle - \sum_{m^\alpha} t_{i^\alpha m^\alpha}^{\alpha b^\alpha} \langle m^\alpha c^\beta | j^\alpha k^\beta \rangle \right], \quad (3-70)$$

y en el caso de 3-66 se obtiene

$$D_{i^\alpha j^\beta k^\beta}^{\alpha b^\beta c^\beta} t_{i^\alpha j^\alpha k^\beta}^{\alpha b^\alpha c^\beta} (d) = P_{(i^\alpha/(jk)^\beta)} P_{(a^\alpha/(bc)^\beta)} t_{i^\alpha}^{\alpha} \langle jk || bc \rangle^\beta \quad y$$

$$D_{i^\alpha j^\alpha k^\beta}^{\alpha b^\alpha c^\beta} t_{i^\alpha j^\alpha k^\beta}^{\alpha b^\alpha c^\beta} (d) = P_{(i^\alpha/j^\alpha k^\beta)} P_{(a^\alpha/b^\alpha c^\beta)} t_{i^\alpha}^{\alpha} \langle j^\alpha k^\beta | b^\alpha c^\beta \rangle. \quad (3-71)$$

Esta definición de las amplitudes permite hacer el cálculo de la energía de APMO/CCSD(T) que es:

$$E_{(T)}^{APMO} = \frac{1}{12} \sum_{(ai)^\alpha (bjck)^\beta} t_{i^\alpha j^\beta k^\beta}^{\alpha b^\beta c^\beta} (c) D_{i^\alpha j^\beta k^\beta}^{\alpha b^\beta c^\beta} \left[ t_{i^\alpha j^\beta k^\beta}^{\alpha b^\beta c^\beta} (c) + t_{i^\alpha j^\beta k^\beta}^{\alpha b^\beta c^\beta} (d) \right]$$

$$+ \frac{1}{12} \sum_{(abi)^\alpha (ck)^\beta} t_{i^\alpha j^\alpha k^\beta}^{\alpha b^\alpha c^\beta} (c) D_{i^\alpha j^\alpha k^\beta}^{\alpha b^\alpha c^\beta} \left[ t_{i^\alpha j^\alpha k^\beta}^{\alpha b^\alpha c^\beta} (c) + t_{i^\alpha j^\alpha k^\beta}^{\alpha b^\alpha c^\beta} (d) \right] \quad (3-72)$$

Como se puede observar, este resultado no necesita ningún tipo de iteración para poderse realizar. Solo depende que el resultado de APMO/CCSD haya convergido para poderse usar la información de las amplitudes y poder construir todas las ecuaciones referentes a la extensión de triples perturbativas bajo el esquema APMO. Entonces, la energía de APMO/CCSD(T) corresponde a:

$$E_{CCSD(T)}^{APMO} = E_{HF}^{APMO} + E_{CCSD}^{APMO} + E_{(T)}^{APMO} \quad (3-73)$$

### 3.3. Resumen del desarrollo teórico

A lo largo de este capítulo se hizo la presentación de la extensión teórica de Coupled Cluster bajo el esquema APMO. Esta extensión puede explicarse en los siguientes pasos:

- Nuevas pautas para el manejo de los métodos de segunda cuantización: Los operadores de creación y aniquilación de una especie cuántica no pueden tener contracciones con operadores que correspondan a otra especie. Esto se debe a que en el método HF no se puede evaluar la integral de la especie  $\alpha$  en el espacio de la especie  $\beta$ . Esto permite expresar (3-4), (3-10), (3-11) y (3-12) para condicionar el método de Orden Normal y de Teorema de Wick a funcionar bajo el esquema APMO.
- Planteamiento de las ecuaciones de APMO/CC con el formalismo de segunda cuantización: La ecuación 3-17 se escribió bajo el esquema multicomponente mientras que la ecuación 2-166 fue escrita bajo el formalismo de segunda cuantización. A partir de estas dos ecuaciones se desarrolló toda la extensión para APMO/CCSD.
- Derivación de las ecuaciones de APMO/CCSD: Se hizo la expansión de Hausdorff en (3-23) obteniendo el operador  $\bar{H}$ . Debido a la complejidad en la manipulación de toda la información se utilizó la modificación de la biblioteca de algebra simbólica computacional (3.2.1) para obtener las ecuaciones de la energía (3-31) y las ecuaciones de las amplitudes de APMO/CCSD del anexo B.
- Factorización de las ecuaciones: Las ecuaciones que se expresaron usando *SymPyMaq*, no pueden ser programadas debido a su complejidad por lo que fue necesario utilizar métodos de factorización para cambiar el esquema de las ecuaciones para así poder programarlas (3-35, 3-36, 3-37, 3-38, 3-39 y las ecuaciones del anexo C).
- Derivación de APMO/CCSD(T) a partir de APMO/CCSD por medio de MP: Los operadores y las funciones de onda que hacen la corrección de la energía para cuarto (3-65) y quinto (3-66) orden son planteados bajo la teoría de perturbaciones MP. Debido a los operadores de proyección de tres cuerpos, las ecuaciones de las amplitudes y de la energía de APMO/CCSD(T) se expresaron en términos de las ecuaciones de las amplitudes y de la energía de APMO/CCSD para obtener (3-72).
- La energía de APMO/CCSD es la ecuación 3-31 y de APMO/CCSD(T) es la ecuación 3-73, la primera se resuelve por método iterativo y la segunda por método no-iterativo.

## 4. Desarrollo de software

En este capítulo se presentan los dos programas realizados para llevar a cabo parte de la extensión teórica y la implementación computacional. Con el primer programa *Symbolic Python Maquinola* (*SympyMaq*) se hizo la manipulación de operadores en el formalismo de segunda cuantización para obtener las ecuaciones de APMO/CCSD. El segundo programa corresponde al nuevo módulo del paquete computacional de LOWDIN conocido como LOWDIN-CC en el que fue implementada la extensión teórica obtenida con de *SymPyMaq*. La implementación de este segundo programa corresponde a la nueva herramienta para uso en el área de química computacional. A continuación se explican los detalles computacionales de estos dos programas.

### 4.1. Programación de álgebra simbólica computacional

El álgebra computacional es el área científica encargada del estudio y el desarrollo de algoritmos y software para hacer manipulación de expresiones matemáticas [60]. A diferencia de la programación numérica, este tipo de programación se enfoca en procesar ecuaciones para obtener un nuevo sistema de ecuaciones por lo que sus resultados no son de carácter numérico [61]. En la programación numérica, la solución de ecuaciones tiene como objetivo retornar dígitos como representación de la solución al problema. Mientras que, en la programación simbólica se tiene como objetivo resolver un problema matemático para retornar su resultado en términos de otros sistemas de ecuaciones, que están representados por medio de caracteres [62].

Uno de los proyectos con mayor cobertura en el álgebra simbólica computacional (ASC) se conoce como *SymPy* [58, 63], el cual es una biblioteca escrita en Python y tiene como objetivo reunir el mayor número de características de un sistema de álgebra computacional. La biblioteca *SymPy* es capaz de hacer manipulación de expresiones bajo el formalismo de segunda cuantización [63, 64]. Su licencia BSD <sup>1</sup> permite hacer modificaciones sobre el código fuente, lo cual fue aprovechado para adicionar, a las tareas de esta biblioteca, la manipulación operadores en segunda cuantización bajo el esquema multicomponente <sup>2</sup>.

#### 4.1.1. Extensión de *SymPy* bajo el esquema APMO

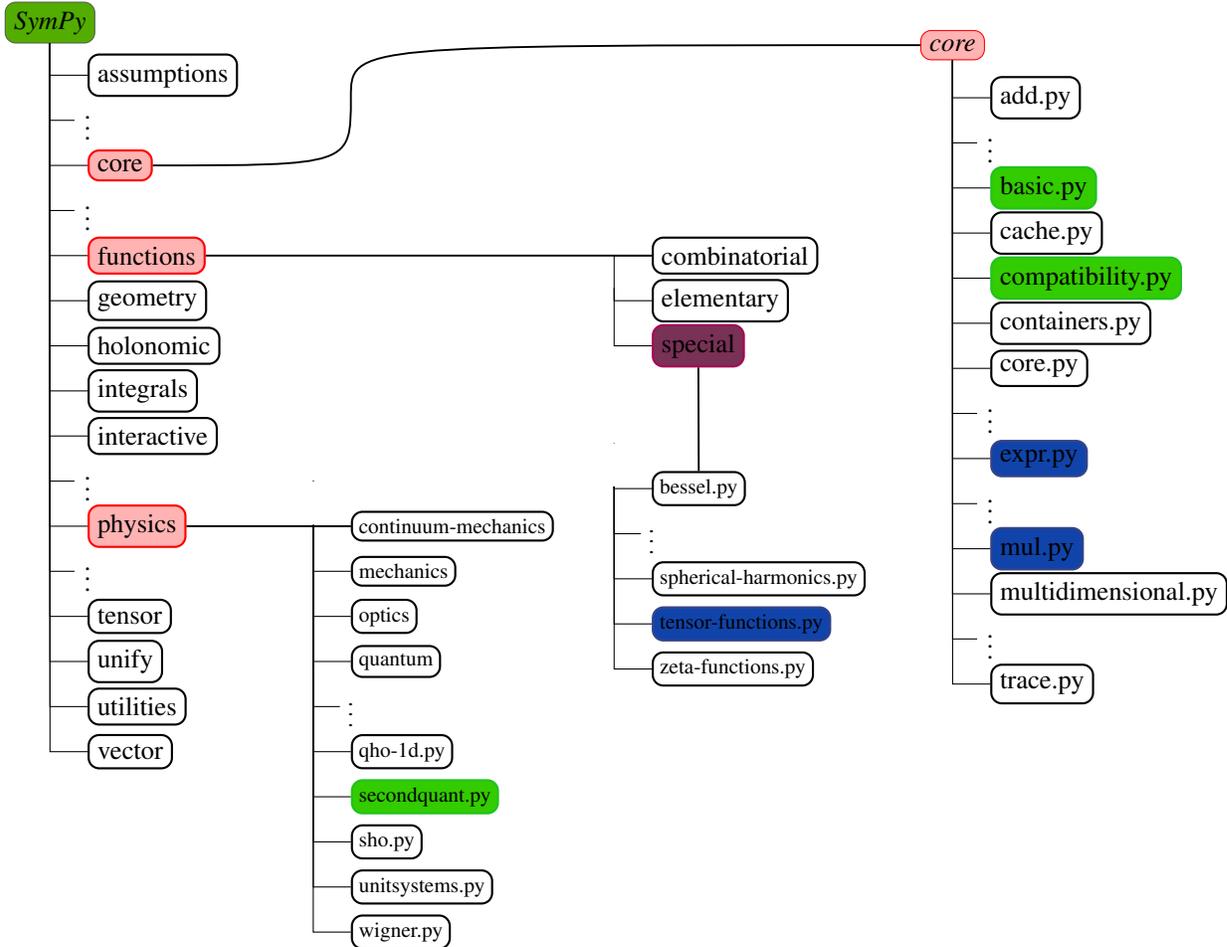
La biblioteca *SymPy* cuenta con 260000 líneas de código aproximadamente y un conjunto de pruebas que superan las 100000 líneas de código distribuidas en 350 archivos [64]. Las habilidades de *SymPy* están moduladas lo cual facilita la búsqueda y edición particular sobre cualquier programa [63].

---

<sup>1</sup>Distribución de Software Berkeley.

<sup>2</sup>Las condiciones para esta manipulación están en la sección 3.1.

La estructura modular de la biblioteca *SymPy* se puede ver como un esquema jerárquico en el anexo D, en donde los aspectos matemáticos y computacionales modificados corresponden a los módulos de *core*, *functions* y *physics*. A continuación se presenta un esquema abreviado de estos programas.



Esquema jerárquico abreviado de la estructura de *SymPy* y la sección modificada para *SymPyMaq*.

*SymPyMaq* también presenta modificaciones en el módulo del *core* y de *functions* debido a que muchas tareas básicas fueron rediseñadas. En el módulo *core* se encuentran los aspectos computacionales, en *functions* los aspectos de lógica matemática de símbolos y en *physics* los métodos de segunda cuantización.

Existen dos versiones de *SymPyMaq*; la primera versión contempla un orden canónico entre mayúsculas y minúsculas para diferenciar entre especies  $\alpha$  y  $\beta$  mientras que la segunda versión se basa en funcionalizar símbolos de tal manera que operaciones básicas no se ejecuten si los símbolos provienen de especies diferentes. En el esquema anterior, la primera versión corresponde a los programas coloreados en azul, mientras que la segunda versión corresponde a los programas de color verde.

## Aspectos computacionales

Como ya se ha mencionado, los programas numéricos son altamente eficientes aproximando cálculos para dar su representación numérica, en cambio la representación de los datos en ASC requiere ser exacta. Esto implica que los procesos intermedios generados en un cálculo suelen requerir gran espacio en disco mientras que el resultado final siempre ocupa un espacio considerablemente menor. Los aspectos computacionales de gran relevancia para la extensión de SymPy se presentan a continuación.

**Expresiones:** En algebra computacional las expresiones son representadas como los símbolos de los operadores seguidos por una cadena de operandos, como ilustración se retoma la ecuación 3-6:

$$\hat{A}^{\alpha,\beta} = \{a_p^\alpha a_q^\beta a_r^\dagger a_s^\dagger\}_v + \delta_{pr}^\alpha \{a_q^\beta a_s^\dagger\}_v + \delta_{qs}^\beta \{a_p^\alpha a_r^\dagger\}_v + \dots + \delta_{pr}^\alpha \delta_{qs}^\beta + \delta_{ps}^{\alpha\beta} \delta_{qr}^{\beta\alpha}, \quad (4-1)$$

la expresión 4-1 se puede ver como la ejecución de dos programas que corresponden a la suma y la resta de operandos, en la cual se evalúan los símbolos de los operadores  $\delta_{pr}^\alpha \delta_{qs}^\beta$  y  $\delta_{ps}^{\alpha\beta} \delta_{qr}^{\beta\alpha}$ . Para la expresión anterior, se hace una asignación sobre los operadores (en este caso, deltas de Kronecker); si la asignación fuese que *ninguna operación puede escribirse en términos de otra* entonces, el resultado final (output) será igual a la ecuación inicial (`input`). Si el `input` es:

$$\mathcal{A} = \delta_{pr}^\alpha \delta_{qs}^\beta + \delta_{qs}^\beta \delta_{pr}^\alpha, \quad (4-2)$$

la evaluación de los símbolos permite ejecutar el programa que corresponde al operando de la suma, simplificando la ecuación  $\mathcal{A}$  a  $2\delta_{pr}^\alpha \delta_{qs}^\beta$ . Para que el programa de la suma se ejecute, primero se debe pasar por un proceso de simplificación (otra serie de programas), lo cual introduce el siguiente aspecto computacional.

**Simplificación:** Expresiones de tipo  $\mathcal{A}$  están presentes en cada ecuación de la energía y de las amplitudes de APMO/CCSD y de APMO/CCSD(T) ya que es el último paso para evaluar el resultado proveniente de aplicar Teorema de Wick. Los términos totalmente contraídos pasan por un proceso de re-escritura para reducir a la mínima expresión las sumatorias de deltas de Kronecker. Para ello se requiere conocer todas las posibles asignaciones y operaciones que se pueden realizar para representar la solución de la manera más sencilla posible. Propiedades como la aditiva, asociativa y conmutativa en los operadores aunque son las asignaciones más elementales, resultan ser unas de las más dispendiosas en ASC.

Para el caso de SymPyMaq la estrategia adicional consiste en la asignación correcta de los operadores para especies cuánticas  $\alpha$  y  $\beta$  para hacer asociaciones y adiciones sólo en los casos permitidos. Estas reglas fueron detalladas en la notación matemática del capítulo anterior 3 por lo que la suma de 4-2 se efectúa ya que los deltas de Kronecker se reordenan:

$$\delta_{qs}^\beta \delta_{pr}^\alpha = \delta_{pr}^\alpha \delta_{qs}^\beta, \quad (4-3)$$

lo anterior indica que el segundo término de 4-2 se reordenó como el primero para permitir la ejecución del programa de la suma y dar como resultado, dos veces el primer operador. La razón de *Por qué el reordenamiento no fue al contrario*, se debe a que en la lógica de los aspectos matemáticos se debe respetar el orden canónico.

<sup>3</sup>No confundir con el concepto de operadores de la extensión de la teoría en la sección 3.1.

**Aspectos matemáticos:** Estos aspectos analizan cuando una ecuación de gran complejidad puede escribirse en términos de polinomios, series, combinaciones lineales, entre otros. Este aspecto en SymPyMaq se observa en el cambio de la expansión de Hausdorff, en el Teorema de Wick (que se ejecuta realizando Orden Normal) y en la evaluación de deltas de Kronecker. En las operaciones de segunda cuantización, la simplificación se puede realizar por igualdad sintáctica<sup>4</sup> y por igualdad de objetos matemáticos. En muchos casos, para reescribir los operadores buscando la igualdad sintáctica se requiere analizar la igualdad entre objetos matemáticos<sup>5</sup>. La igualdad de los objetos matemáticos en operadores de segunda cuantización para múltiples especies cuánticas se fundamenta en la forma canónica la cual es la forma aceptada de reescribir y reordenar la información para hacer una simplificación. Naturalmente las restricciones planteadas en las operaciones de segunda cuantización tienen un problema en la representación de los datos. Esto se debe a que en el crecimiento de resultados intermedios no se puede controlar y verificar la evaluación de símbolos en cada paso de ejecución de los métodos de segunda cuantización.

Esta ejecución de métodos en esquema APMO tiene como principal restricción la evaluación de los deltas de Kronecker. Debido a que no se aplican restricciones a cada método de segunda cuantización, el crecimiento de los términos en los resultados intermedios es exponencial lo que ocupa más memoria de almacenamiento. Sin embargo, se garantiza que al evaluar sólo los deltas de Kronecker bajo las condiciones del esquema APMO no habrá ninguna cancelación o adición de expresiones no deseadas cuando se estén usando los métodos de segunda cuantización en una ecuación.

### 4.1.2. Desarrollo de SymPyMaq

Retomando el esquema jerárquico del programa en D, el cuello de botella proviene del orden canónico. Inicialmente los índices en minúscula correspondían a las especies  $\alpha$  y los índices en mayúscula a las especies  $\beta$ . Sin embargo, la simplificación de expresiones se fundamenta en el orden canónico y en dicho orden entre símbolos mayúsculas y minúsculas afecta todos los resultados cuando las operaciones corresponden a interacciones inter-especie. Por ejemplo:

$$\mathcal{B} = a_p^\dagger a_Q^\dagger a_S a_r, \quad (4-4)$$

en esta secuencia de operadores de las especies  $\alpha$  y  $\beta$ <sup>6</sup> al ingresar al programa SymPyMaq se ejecutan los programas de simplificación provenientes del módulo *core* y  $\mathcal{B}$  se reordena a:

$$\mathcal{B} = -a_p^\dagger a_Q^\dagger a_r a_S, \quad (4-5)$$

ya que en el orden canónico, los símbolos de operadores en minúsculas tienen prioridad en la evaluación y en la reasignación que los símbolos de operadores en mayúsculas; lo cual es un problema en los resultados intermedios si el orden y la simplificación de las expresiones cambia. Es de tener en cuenta que hay índices generales ( $p, q, r, s, t, v$ ), índices ocupados ( $i, j, k, l, m, n$ ) e índices virtuales ( $a, b, c, d, e, f, g$ ) y la ejecución de los métodos de segunda cuantización para las ecuaciones de CC requiere de la mayoría de los caracteres posibles del abecedario y de índices “dummies” ( $i_0, i_1, i_2, i_3, \dots$ ). Estos índices hacen parte de una estrategia

<sup>4</sup>Tal como en 4-2 y 4-3 en donde se buscaba que la sintaxis de los símbolos de los operadores fueran los mismos.

<sup>5</sup>El ejemplo más común de igualdad entre objetos matemáticos es  $(x + y)^2 = x^2 + 2xy + y^2$ .

<sup>6</sup>la gran mayoría de expresiones para operadores con integrales de dos partículas multiespecie provienen de secuencias de operadores de tipo  $\mathcal{B}$ .

para generar resultados intermedios antes de presentar el resultado final y por ende también se rigen por el orden canónico. Para ilustrar el problema del orden canónico en símbolos mayúsculas y minúsculas, se presenta la siguiente operación:

$$\begin{aligned} \mathcal{C} &= \{a_i^\dagger a_j^\dagger a_B a_a\} \{a_p^\dagger a_Q^\dagger a_S a_r\} \{a_c^\dagger a_k\}, \\ &= \{a_i^\dagger a_j^\dagger a_a a_B\} \{a_p^\dagger a_Q^\dagger a_r a_S\} \{a_c^\dagger a_k\}, \end{aligned} \quad (4-6)$$

aunque el planteamiento inicial no es erróneo, *efectuar Teorema de Wick y Orden Normal a una secuencia de operadores con órdenes diferentes obtiene resultados diferentes aunque se simplifiquen*. Por otro parte, los índices “dummies” que se generan en el resultado intermedio también dependen del orden canónico entonces cuando un resultado corresponde a índices mayúsculas (especies  $\beta$ ) son reemplazados por índices “dummies” minúsculas, que en consecuencia son especies  $\alpha$ .

La primera versión de SymPyMaq reemplazaba gran parte del programa `secondquant.py` del módulo `physics` siendo un total de más de 700 líneas de código distribuidas a lo largo de diferentes módulos. Dado que las pruebas de control sobre esa primera versión del programa, no garantizaban que los resultados fuesen los adecuados entonces se cambió de estrategia utilizando los aspectos computacionales y matemáticos explicados en la primera parte. En la segunda versión del programa no se cambian los índices para evitar que el orden canónico sea otro, si no que se adicionan nuevas reglas en la representación de los datos. El primer cambio en la representación, se define la existencia de especies fermiónicas tipo  $\alpha$  y  $\beta$ . A continuación se presentan los programas de las dos versiones para hacer la comparación entre las dos maneras de hacer la representación tanto computacional como matemática.

La representación computacional en la primera versión de SymPyMaq se hace en los programas `expr.py` y `mult.py` que se presentan a continuación.

```

1  from .basic import Basic
2  from .evalf import EvalfMixin
3  from .compatibility import default_sort_key
4
5  class Expr(Basic, EvalfMixin):
6  ...
7      def as_ordered_terms(self, order=None, data=False):
8
9          from sympy.physics.secondquant_anyp import (string_index, is_mixed)
10         key, reverse = self._parse_order(order)
11         terms, gens = self.as_terms()
12
13 +         if is_mixed(terms):
14 +             reverse = True
15 ...

```

Fragmento de `expr.py`

```

1 from .basic import Basic
2 from .evalf import EvalfMixin
3 from .compatibility import default_sort_key
4
5 ...
6
7 def is_mixed(c_a):
8     # we evaluate if c_a is a lowercase, uppercase or mixed case string.
9     # c_a is a indices string from the expression
10
11     aux = ""
12     a = string_index(c_a, aux)
13     if a.islower() | a.isupper():
14         return False
15     else:
16         return True

```

Fragmento de `secondquant-anyp.py`

Código 1: Identificación de productos de operadores entre especies cuánticas.

en el fragmento del código de `expr.py` se ha adicionado una condición, la cual no realiza el orden canónico cuando hay mezclas entre símbolos mayúsculas y minúsculas (especies  $\alpha$  y  $\beta$ ). Para ello se usa la función `is_mixed(secuencia de operadores)` con el objetivo de identificar si hay especies de diferentes partículas en una misma secuencia, prácticamente, es un identificador de secuencias de operadores inter-especies.

```

1 from functools import cmp_to_key
2
3 from .sympify import sympify
4 from .basic import Basic
5 from .expr import Expr
6
7 ...
8 def test(c_part0):
9     typ = type(c_part0)
10    sym = str(c_part0.symbol)
11    upp = c_part0.upper
12    low = c_part0.lower
13    if isinstance(c_part0, AntiSymmetricTensor):
14        upp = c_part0.upper
15        low = c_part0.lower
16        upp_new = tuple(i.__repr__().lower() for i in upp)
17        low_new = tuple(i.__repr__().lower() for i in low)
18        #for i in low:
19        #    low_new = tuple(i.__repr__().lower() i)
20    ...
21    else:
22        return c_part0
23 def uptolow(c_part):
24     return [test(c) for c in c_part]
25 ...

```

Fragmento de `mul.py`

Código 2: Clasificación de los símbolos en los resultados intermedios.

en `def test(c_part0)` se evita que las expresiones “dummies”, generadas en los términos intermedios reemplacen información cuando no corresponda. Las parejas formadas en las líneas 16 y 17 tienen como objetivo asociar un índice “dummie”, a un índice proveniente de los símbolos originales de la ecuación estudiada. En `expr.py` y `mul.py` se propone identificar secuencias inter-especies para evitar realizar el

orden canónico. En esta primera versión el esfuerzo computacional se enfoca en evitar el orden canónico en operaciones inter-especie de segunda cuantización bajo APMO.

En cambio en la representación computacional de la segunda versión se evita modificar el orden canónico, para ello se crea la definición de especies tipo  $\alpha$  y  $\beta$ <sup>7</sup> en donde por defecto, todas las especies son de tipo  $\alpha$  a menos que el usuario especifique lo contrario. Con esto se busca adecuar la información del `input` para simular el comportamiento de los operadores de APMO en SymPyMaq.

```

1  from __future__ import print_function, division
2  from collections import Mapping
3
4  from .assumptions import BasicMeta, ManagedProperties
5  from .compatibility import (ordered, string_types, with_metaclass)
6
7  class Basic(with_metaclass(ManagedProperties)):
8      ...
9      # To be overridden with True in the appropriate subclasses
10     is_beta = False
11     is_number = False
12     is_Atom = False
13     is_Symbol = False
14     ...

```

Fragmento de base.py

Código 3: Asignación predeterminada de tipo de especie cuántica.

Las especies fermiónicas asignadas en el `input` son de tipo  $\alpha$  por defecto `is_beta = False`.

```

1  from collections import defaultdict
2  from sympy.external import import_module
3
4  -def default_sort_key(item, order=None):
5  +def default_sort_key(item, order=None, key=None):
6      ...
7      from .singleton import S
8      from .basic import Basic
9      ...
10     args = [default_sort_key(arg, order=order) for arg in args]
11
12     if unordered:
13 -         args = sorted(args)
14 +         args = sorted(args, key=key)
15
16     ...

```

Fragmento de compatibility.py

Código 4: Condición de reordenamiento de la secuencia de operadores.

las líneas modificadas<sup>8</sup> se adiciona el argumento `key=None` el cual permite reorganizar la información dependiendo el parámetro asignado desde la representación matemática. Esto permite hacer orden canónico sólo entre símbolos de la misma especie cuántica. En el caso de tener índices con el mismo símbolo pero de diferente tipo de especie cuántica entonces `def default_sort_key(item, order=None, key=None)` impedirá que se simplifiquen estos símbolos en uno sólo o que traten de ser organizados.

<sup>7</sup>La manera de hacer la asignación se explica en la representación matemática.

<sup>8</sup>Líneas adicionales en verde y líneas removidas en rojo.

Para la representación matemática de la primera versión:

```

1  from sympy.core.function import Function
2  from sympy.core.logic import fuzzy_not, S
3  from sympy.utilities.iterables import default_sort_key
4
5  def is_not_HF_evaluated(i, j):
6
7      xi = str(i)
8      xj = str(j)
9      if len(xi) < 2 :
10         xxi = xi[0]
11     else:
12         xxi = xi[1]
13     if len(xj) < 2 :
14         xxj = xj[0]
15     else:
16         xxj = xj[1]
17
18     diff = i - j
19     ...
20     #New rules:
21     # HF can not evaluate alpha species in a beta species molecular orbital and vice versa
22
23     if xxi.islower() and xxj.isupper():
24         return S.Zero
25     elif xxj.islower() and xxi.isupper():
26         return S.Zero
27
28     if is_not_HF_evaluated(i,j):
29         return S.Zero
30     ...

```

Fragmento de `tensor_functions.py` - primera versión

Código 5: Evaluación de deltas de Kronecker para especies cuánticas diferentes - primera versión

La principal tarea a realizar en `def is_not_HF_evaluated(i, j)` es identificar si el par de símbolos a analizar son de la misma especie o diferentes para asignar valor 1 o 0.<sup>9</sup> Utilizando la interfase de Python (iPhyton), la evaluación de un delta de Kronecker con múltiples especies cuánticas tiene el siguiente output:

```

=====
>>> from sympy.functions.special.tensor_functions import KroneckerDelta
>>> from sympy import (Dummy, Function, Symbol, symbols)
>>> i, J = symbols('i J', below_fermi=True, cls=Dummy)
>>> a, B = symbols('a B', below_fermi=True, cls=Dummy)
>>> KroneckerDelta(a, B)
-----
0
>>> KroneckerDelta(i, J)
-----

```

<sup>9</sup>Es decir, asignar valores de cero cuando la expresión sea de tipo  $\delta_{pq}^{\alpha\beta} \delta_{rs}^{\alpha\beta}$ .

0

En la segunda versión, la representación matemática es:

```

1  from sympy.core.function import Function
2  from sympy.core.logic import fuzzy_not, S
3  from sympy.utilities.iterables import default_sort_key
4
5  def is_not_HF_evaluated(i, j):
6
7      if i.assumptions0.get("fermi_spc_e") and \
8          j.assumptions0.get("fermi_spc_p"):
9          return True
10     if j.assumptions0.get("fermi_spc_e") and \
11         i.assumptions0.get("fermi_spc_p"):
12         return True
13
14 class KroneckerDelta(Function):
15     ...
16     @property
17     def is_fermi_spc_e(self):
18
19         if self.args[0].assumptions0.get("fermi_spc_p"):
20             return False
21         if self.args[1].assumptions0.get("fermi_spc_p"):
22             return False
23         return True
24
25     @property
26     def is_fermi_spc_p(self):
27     ...
28         if self.args[0].assumptions0.get("fermi_spc_e"):
29             return False
30         if self.args[1].assumptions0.get("fermi_spc_e"):
31             return False
32         return True
33
34     @property
35     def is_only_fermi_spc_p(self):
36     ...
37     @property
38     def is_only_fermi_spc_e(self):
39     ...

```

Fragmento de tensor functions.py - segunda versión

Código 6: Evaluación de deltas de Kronecker para especies cuánticas diferentes - segunda versión

donde la principal función es crear las propiedades de `is_fermi_spc_e`, `is_fermi_spc_p`, `is_only_fermi_spc_p`, `is_only_fermi_spc_e`; con las que se pueden hacer asignaciones como fermiones de tipo 'e' y tipo 'p' a los símbolos de los operadores. Estos símbolos son la representación en las expresiones para especies <sup>10</sup>  $\alpha$  y  $\beta$ . Utilizando la misma interfase de iPhyton, el output:

<sup>10</sup>Esto es lo que se asigna por defecto, en base.py, a todas las especies como tipo  $\alpha$  a menos que se asigne lo contrario por el usuario.

```

=====
>>> from sympy.functions.special.tensor_functions import KroneckerDelta
>>> from sympy import (Dummy, Function, Symbol, symbols)
>>> i, j = symbols('i j', below_fermi=True, fermi_spc_e=True, cls=Dummy)
>>> a, b = symbols('a b', below_fermi=True, fermi_spc_e=True, cls=Dummy)
>>> j, k = symbols('j k', below_fermi=True, fermi_spc_p=True, cls=Dummy)
>>> c, d = symbols('c d', below_fermi=True, fermi_spc_p=True, cls=Dummy)
>>> KroneckerDelta(a, b)
-----
1
>>> KroneckerDelta(a, c)
-----
0
>>> KroneckerDelta(i, j)
-----
1
>>> KroneckerDelta(i, k)
-----
0
=====

```

Con la ventaja de que ahora el programa tiene la lógica de evaluar los anteriores símbolos en un operador con nuevos símbolos generales <sup>11</sup> p, q, r, s lo que no va a presentar dificultades de reemplazar términos de manera errónea en un resultado intermedio:

```

=====
...
>>> p = Symbol('p')
>>> q = Symbol('q')
>>> KroneckerDelta(p, a).is_fermi_spc_e
-----
True
>>> KroneckerDelta(p, i).is_fermi_spc_e
-----
False
>>> KroneckerDelta(p, q).is_fermi_spc_e
-----
True
=====

```

Una vez estructurada la lógica bajo el esquema APMO, se presenta fragmentos del programa principal de SymPyMaq en el anexo E.

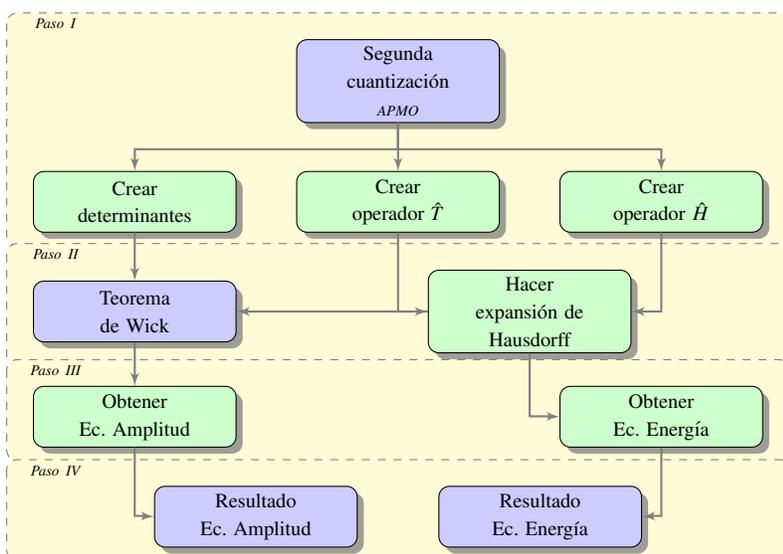
<sup>11</sup>Se debe recordar que si no hay una asignación sobre el tipo de especie, por defecto los símbolos serán de tipo  $\alpha$ .

## 4.2. Ejecución de SymPyMaq

En esta sección se presentan las aplicaciones del conjunto de programas presentados anteriormente que hicieron posible la solución de la extensión teórica de CC en APMO, también se presenta la documentación necesaria sobre el manejo del software.

### 4.2.1. Aplicación de SymPyMaq en la derivación de ecuaciones de APMO/CC

La asignación 'above', 'below' y 'general' en el código 8 corresponde a los índices virtuales, ocupados y generales. Mientras que en la clase FermionicOperator (SqOperator) se crea como tal el operador fermiónico de la especie  $\alpha$  y de la especie  $\beta$ . El diagrama de flujo general de la ejecución del conjunto de programas pertenecientes a SymPyMaq corresponde a:



**Figura 4-1.:** Diagrama de flujo de la operación global para obtener las ecuaciones de la energía y de las amplitudes de APMO/CCSD.

En el primer paso, ocurre todo el proceso de creación y asignación de símbolos para las representaciones matemáticas. Cuando estas representaciones son operadores, también pasan por Orden Normal. En el segundo paso se organiza la información, para las funciones de onda y para el operador de la expansión  $\hat{H}$  y se efectúa Teorema de Wick. En el tercer paso se calculan las ecuaciones de las amplitudes utilizando los operadores y determinantes resultantes del paso anterior; y con la sólo expansión de Hausdorff en el estado basal se calculan las ecuaciones de las energías. Por último, los resultados en los dos tipos de ecuaciones son simplificados. Los diagramas de flujo de cada función que se expone en 4.2.1, se presentan en el anexo E.

Con la aplicación de 4.2.1, E y E-1, se obtuvieron las ecuaciones presentadas del capítulo anterior B. Estas ecuaciones fueron factorizadas en la sección y el resultado de este proceso (3-35, 3-36, 3-37, 3-38, 3-39 y anexo C) fue programado en el paquete computacional LOWDIN. Usando SymPyMaq no sólo fue posible calcular las ecuaciones que hacen posible la extensión, también fue posible obtener todo tipo de ecuaciones

de energías y amplitudes sólo con plantear los operadores  $\hat{H}$  y  $\hat{T}$  de diferentes maneras. Lo que sugiere que con SymPyMaq es posible llegar a niveles de teoría de Coupled Cluster bajo APMO superiores como excitaciones triples y cuádruples conectadas.

### Documentación del `input`-output de SymPyMaq

El conjunto de programas que conforman SymPyMaq se ejecutan en un interprete de Python que contenga la biblioteca de SymPy, la información y la documentación adicional sobre la instalación se encuentra en el repositorio <http://www.sympy.org> [20].

El formato del `input` que se utiliza para la ejecución en un interprete de Python es el mismo empleado en los ejemplos de la sección del módulo `physics` en SymPy, sin embargo a continuación se presentan las modificaciones con un ejemplo de un `input` <sup>12</sup>:

```

1  #!/usr/bin/env python
2  from sympy.physics.secondquant_ep import (AntiSymmetricTensor, wicks,
3      F, Fd, NO, evaluate_deltas, substitute_dummies, Commutator,
4      simplify_index_permutations, PermutationOperator)
5  from sympy import (symbols, expand, pprint, Rational, latex, Dummy)
6  pretty_dummies_dict = {
7      'above': 'cdefgh',
8      'below': 'klmno',
9      'general': 'pqrst'
10 }
11
12 def get_CC_operators():
13
14     i = symbols('ix', below_fermi=True, fermi_spc_e=True, cls=Dummy)
15     a = symbols('ax', above_fermi=True, fermi_spc_e=True, cls=Dummy)
16     t_ai = AntiSymmetricTensor('t', (a,), (i,))
17     ai = NO(Fd(a)*F(i))
18     i = symbols('iy', below_fermi=True, fermi_spc_p=True, cls=Dummy)
19     a = symbols('ay', above_fermi=True, fermi_spc_p=True, cls=Dummy)
20     t_AI = AntiSymmetricTensor('t', (a,), (i,))
21     AI = NO(Fd(a)*F(i))
22     T1 = t_ai*ai + t_AI*AI
23     return (T1)

```

En este `input` las modificaciones de keywords se explicaron en la sección 4.1.2; para el funcionamiento de todo el conjunto de programas modificados se debe importar el programa `sympy.physics.secondquant_anyp`. En esta primera parte del `input` se presenta el primer paso de 4.2.1 para la creación del operador  $\hat{T}$ .

<sup>12</sup>El ejemplo usado es con una fracción del Hamiltoniano de APMO y del operador de cluster multicomponente.

```

1  ...
2  def main():
3      p, q, r, s = symbols('px,qx,rx,sx', fermi_spc_e=True, cls=Dummy)
4      f = AntiSymmetricTensor('f', (p,),(q,))
5      pr = NO((Fd(p)*F(q)))
6      P, Q, R, S = symbols('py,qy,ry,sy', fermi_spc_p=True, cls=Dummy)
7      fc = AntiSymmetricTensor('fc', (P,),(Q,))
8      prc = NO((Fd(P)*F(Q)))
9      p, r = symbols('px,rx', fermi_spc_e=True, cls=Dummy)
10     q, s = symbols('qy,sy', fermi_spc_p=True, cls=Dummy)
11     vcc = AntiSymmetricTensor('v', (p, q), (r, s))
12     pqsrcc = NO(Fd(p)*Fd(q)*F(s)*F(r))
13
14     H = f*pr + fc*prc + Rational(1, 2)*vcc*pqsrcc #H de APMO
15     C = Commutator
16     T1 = get_CC_operators()
17     T = T1
18     ...

```

En esta parte del `input` se presenta la creación del operador  $\hat{H}$  que también corresponde al primer paso de 4.2.1.

```

1  ...
2      print("commutator 1...")
3      print("C(H, T): ", C(H, T))
4      comm1 = wicks(C(H, T))
5      comm1 = evaluate_deltas(comm1)
6      comm1 = substitute_dummies(comm1)
7
8      T1 = get_CC_operators()
9      T = T1
10     comm2 = wicks(C(comm1, T))
11     comm2 = evaluate_deltas(comm2)
12     comm2 = substitute_dummies(comm2)
13
14     T1, T2 = get_CC_operators()
15     T = T1 + T2
16     comm3 = wicks(C(comm2, T))
17     comm3 = evaluate_deltas(comm3)
18     comm3 = substitute_dummies(comm3)
19
20     T1, T2 = get_CC_operators()
21     T = T1 + T2
22     comm4 = wicks(C(comm3, T))
23     comm4 = evaluate_deltas(comm4)
24     comm4 = substitute_dummies(comm4)
25
26     print("Expansion de Hausdorff")
27     eq = H + comm1 + comm2/2 + comm3/6 + comm4/24
28     ...

```

este fragmento de código ejecuta la expansión de Hausdorff para obtener el super operador  $\tilde{H}$  que corresponde al segundo paso de 4.2.1.

```

1  ...
2      eq = eq.expand()
3      eq = evaluate_deltas(eq)
4      eq = substitute_dummies(eq, new_indices=True,
5                             pretty_indices=pretty_dummies_dict)
6
7      I, J, K, L = symbols('iy,jy,ky,ly', below_fermi=True, fermi_spc_p=True)
8      A, B, C, D = symbols('ay,by,cy,dy', above_fermi=True, fermi_spc_p=True)
9      i, j, k, l = symbols('ix,jx,kx,lx', below_fermi=True, fermi_spc_e=True)
10     a, b, c, d = symbols('ax,bx,cx,dx', above_fermi=True, fermi_spc_e=True)
11     print("Ecuación de la energía de CC:")
12     print(latex(wicks(eq, simplify_dummies=True,
13                     keep_only_fully_contracted=True)))
14  ...

```

esta sección corresponde al tercer paso de 4.2.1, en donde se obtiene la ecuación de la energía y se hacen las asignaciones de símbolos a los determinantes con los que se resuelven las ecuaciones de las amplitudes.

```

1  ...
2      print("T1 \alpha:")
3      eqT1a = wicks(NO(Fd(i)*F(a))*eq, simplify_kronecker_deltas=True, keep_only_fully_contracted=True)
4      eqT1a = substitute_dummies(eqT1a)
5      print(latex(eqT1a))
6      print("T1 \beta:")
7      eqT1b = wicks(NO(Fd(I)*F(A))*eq, simplify_kronecker_deltas=True, keep_only_fully_contracted=True)
8      eqT1b = substitute_dummies(eqT1b)
9      print(latex(eqT1b))
10     print()
11     print("T2 \alpha y \beta:")
12     eqT2ab = wicks(NO(Fd(i)*Fd(J)*F(B)*F(a))*eq, simplify_dummies=True, keep_only_fully_contracted=True,
13                  ↪ simplify_kronecker_deltas=True)
14     P = PermutationOperator
15     eqT2ab = simplify_index_permutations(eqT2ab, [P(a, B), P(i, J)])
16     print(latex(eqT2ab))
17
18 if __name__ == "__main__":
19     main()

```

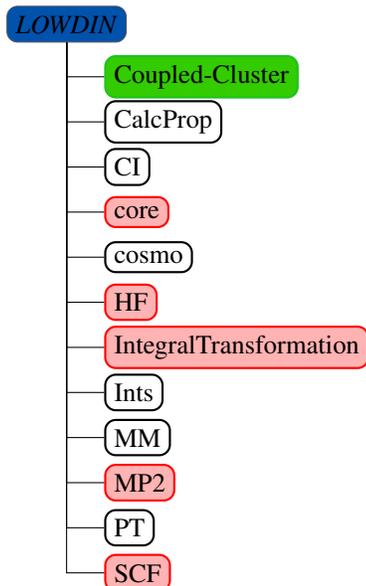
en esta última parte corresponde al tercer paso de 4.2.1, en donde se obtienen las ecuaciones de las amplitudes. El output se presenta en el anexo E-2

## 4.3. Implementación en el programa LOWDIN

En esta sección se presenta la creación del nuevo módulo en el cual se implementó toda la extensión teórica de APMO/CC. A diferencia del primer desarrollo de software, en este la representación es numérica, y por lo tanto su uso permite obtener y aplicar las ecuaciones de la extensión teórica sobre problemas de correlación de diferentes especies cuánticas en un sistema molecular.

El paquete computacional LOWDIN fue desarrollado en el lenguaje de programación de FORTRAN 90 entre los grupos de investigación de Química Cuántica Computacional (QCC) y de química teórica de la Universidad de Guadalajara [2]. En este paquete computacional está implementado el método APMO a los diferentes niveles de teoría explicados en la sección 2.3. La estructura modular de LOWDIN permite la implementación

de diferentes métodos y niveles de teoría bajo APMO de manera flexible e independiente. Debido a la complejidad de las teorías que deben ser implementadas, la modulación permite la simplificación de algoritmos dentro de la estructura de LOWDIN. A continuación se presenta un esquema referente a los módulos presentes en LOWDIN.

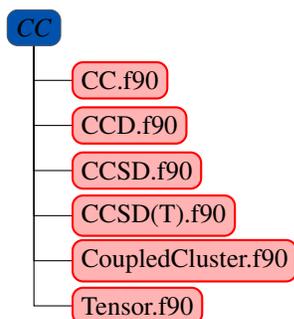


Esquema jerárquico de los módulos dentro de la estructura de LOWDIN y la creación del nuevo módulo CoupledCluster.

En el esquema presentado, el nuevo módulo se conoce como Coupled-Cluster y este depende y usa información proveniente de los módulos enmarcados en rojo. Teniendo en cuenta el desarrollo matemático presentado en el capítulo anterior, entonces se puede inferir que los módulos de mayor uso y dependencia para Coupled-Cluster corresponden a HF, MP2 e IntegralTransformation. Para realizar un cálculo en LOWDIN en el nuevo módulo, primero se ejecutan los módulos de los que depende. Con esta información se da inicio a la ejecución de Coupled-Cluster.

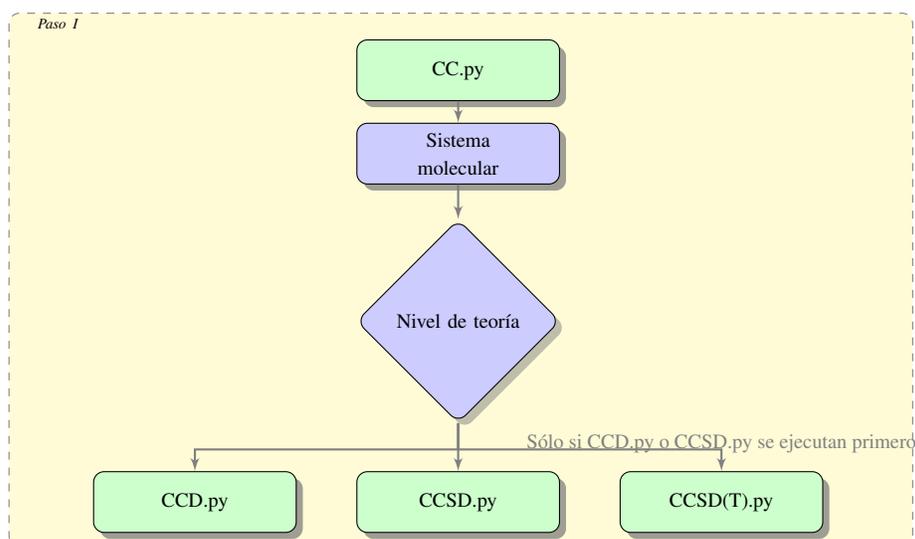
### 4.3.1. Desarrollo del módulo LOWDIN-CC

Este módulo tiene un administrador de tareas, debido a que son tres niveles de teoría los que fueron programados: APMO/CCD, APMO/CCSD y APMO/CCSD(T). Con respecto a APMO/CCD no se ha dado ninguna explicación teórica debido proviene del desarrollo de APMO/CCSD al eliminar todas las componentes de excitaciones sencillas. A continuación se presenta un esquema sobre los programas que están contenidos en este módulo y se hará su descripción:



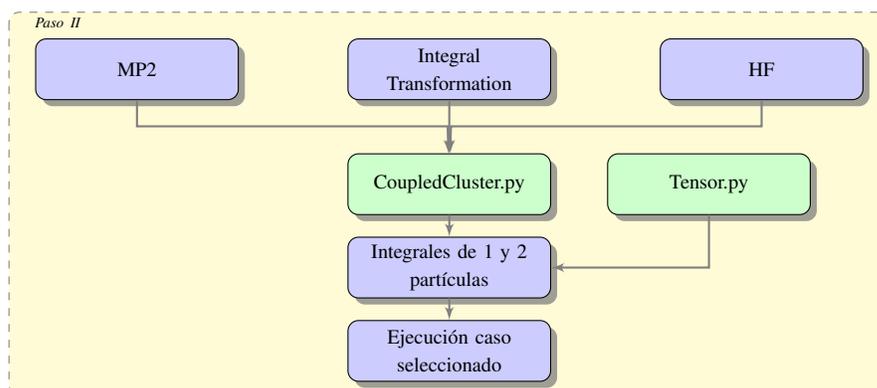
Listado de programas que componen en módulo Coupled-Cluster.

En este listado de programas el manager es `CC.py`, en este programa se carga la información del sistema molecular admitida en el input y se toma la decisión sobre cuál nivel de teoría trabajar.



**Figura 4-2.:** Diagrama de flujo de `CC.py`.

Una vez admitido el nivel de teoría a trabajar dentro de los tres posibles, se procede a cargar información proveniente de otros módulos.



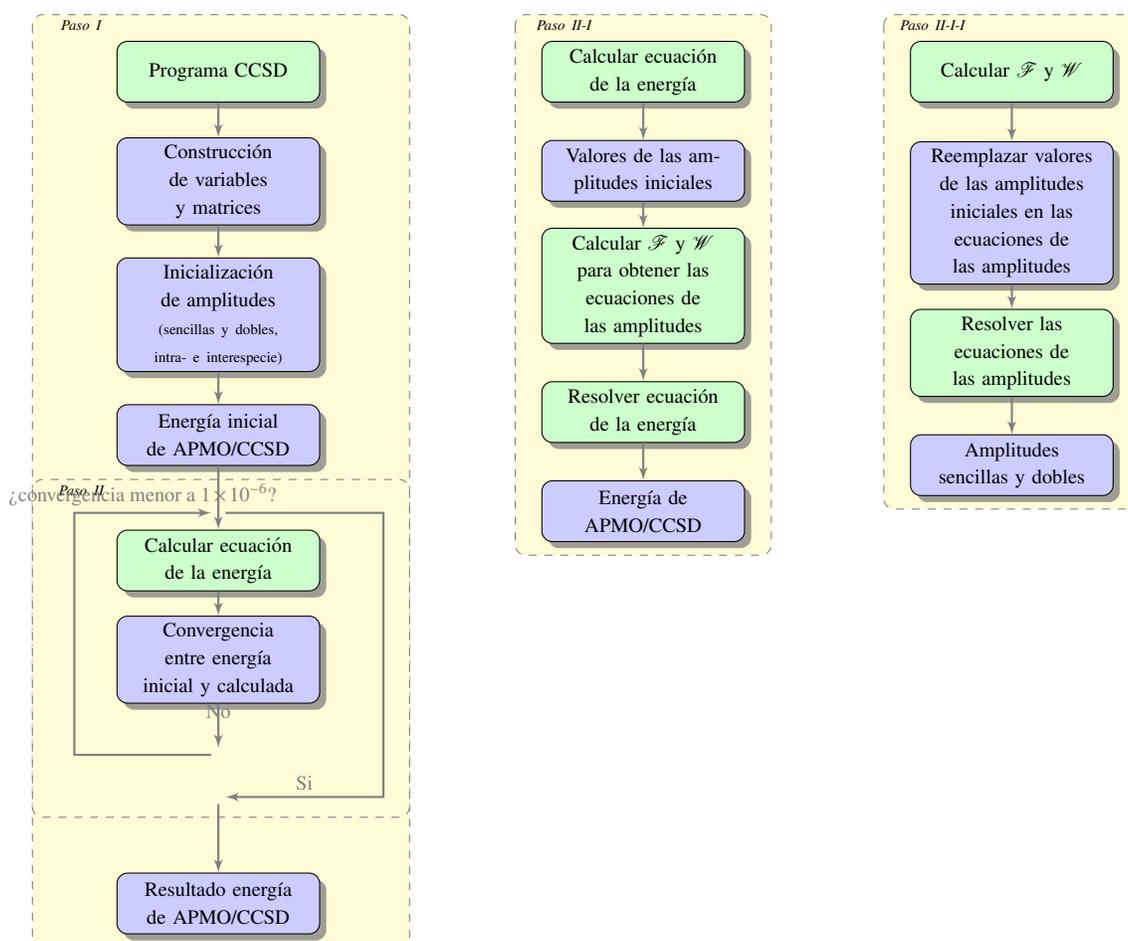
**Figura 4-3.:** Diagrama de flujo de `CoupledCluster.py` y `Tensor.py`.

La información que llega de otros módulos se organiza en `CoupledCluster.py` con lo cual se requiere

del programa `Tensor.py` en el que se selecciona el tipo de integrales transformadas<sup>13</sup>. Después de esto se organiza la información de ambos programas para almacenar integrales de una y dos partículas de tipo intra- e inter-especie. Con estas integrales se procede a resolver el caso seleccionado en el paso I. 4.3.1.

### 4.3.2. Sección APMO/CCSD

El caso escogido en el programa `CC.py` tiene el diagrama de flujo que se presenta a continuación:



**Figura 4-4.:** Esquema general del algoritmo de APMO/CCSD en `CCSD.py`.

El *paso I* del anterior diagrama de flujo se encarga de hacer las asignaciones iniciales a cada uno de los términos y funciones que se utilizan en el cálculo de la energía y las amplitudes de CC. La asignación más importante del *paso I* corresponde a las amplitudes para excitaciones dobles de la que se explicó con detalle en las secciones 2.2.5 y 4-1, en las ecuaciones 2-118, 2-119 y 3-32. Todo el proceso de iteración para calcular la energía y evaluar el criterio de convergencia explicado en estas secciones se representa en el *paso II* del diagrama.

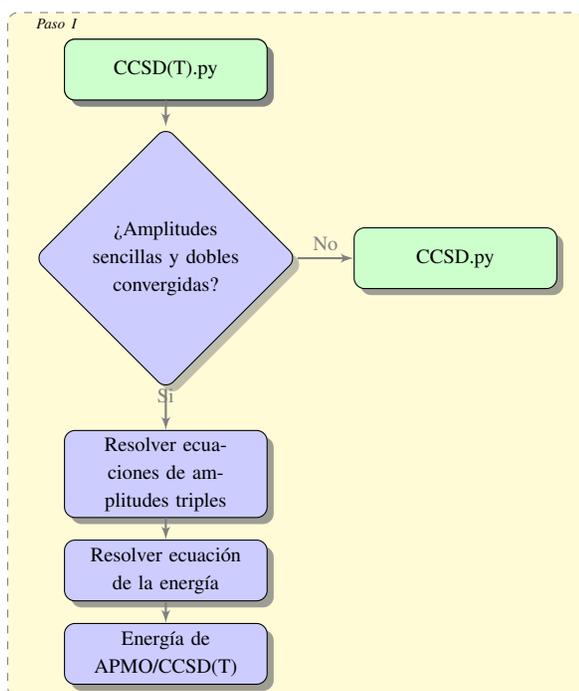
<sup>13</sup>La transformación de integrales puede ser para átomos o moléculas.

---

Calcular la ecuación de la energía implica cambiar de amplitudes en cada ciclo de convergencia, con lo que por cada iteración deben resolverse las ecuaciones intermedias que conforman las ecuaciones de las amplitudes. En el *paso II-I* son 5 tipos de ecuaciones de las amplitudes que se deben resolver (3-35, 3-36, 3-37, 3-38 y 2-119) y dependen de la solución de las ecuaciones intermedias  $\mathcal{F}$  y  $\mathcal{W}$  del anexo B que corresponde al *paso II-I-I*.

### 4.3.3. Sección APMO/CCSD(T)

En LOWDIN, se puede hacer un cálculo con el nivel de teoría de APMO/CCSD(T) si se ha ejecutado `CCD.py` o `CCSD.py` previamente. El correcto funcionamiento del programa `CCSD(T).py` depende de los valores de las amplitudes sencillas y dobles convergidas. El diagrama de flujo de este programa es:



**Figura 4-5.:** Esquema general del algoritmo de APMO/CCSD en `CCSD(T).py`.

El diagrama anterior se diferencia del presentado en 4.3.2 en que no hay ciclos de iteración, ya que las ecuaciones de las amplitudes triples dependen del resultado de las amplitudes sencillas y dobles. Entonces, en este diagrama no hay asignación inicial para las amplitudes triples por ende sólo se resuelve una vez la ecuación de las amplitudes y con estos valores se resuelve la ecuación de la energía para APMO/CCSD(T). El tiempo de computo del módulo `Coupled-Cluster` disminuye cuando se ejecuta `CCSD(T).py`, ya que al ser un método no iterativo su complejidad es menor comparado con la ejecución de `CCSD.py`. No obstante, la construcción la ecuación de amplitud triple requiere un gran almacenamiento de información aumentando su escritura en disco, por lo tanto el cálculo de la energía de APMO/CCSD(T) dependerá de la escritura en vez del consumo en memoria RAM.

### 4.3.4. Aplicación del módulo Coupled Cluster

El módulo de Coupled Cluster (LOWDIN-CC) está constituido por los programas presentados en el diagrama 4.3.1 los cuales contienen un total de 6255 líneas de código distribuidas principalmente en los programas

CCSD.f90 y CCSD(T).f90 con 3752 y 1231 líneas. Todos los programas están escritos en su totalidad en FORTRAN F90 aunque se pueden generar interfases en otros lenguajes si se desea adaptar tal módulo a otro tipo de paquete computacional como lo es LOWDIN. A continuación se presenta un ejemplo del funcionamiento del programa para un sistema molecular de múltiples especies.

### Documentación del input-output de LOWDIN-CC

El conjunto de programas que conforman el módulo LOWDIN-CC se ejecutan al descargar e instalar el paquete computacional LOWDIN-CC. Toda la información y documentación referente a la instalación se encuentra en el repositorio <https://bitbucket.org/> [65].

El formato del input que se utiliza es el mismo presentado en la documentación de LOWDIN, sin embargo se presenta un ejemplo para ilustrar las nuevas opciones de este módulo LOWDIN-CC:

```
=====
GEOMETRY
  E-(H)  AUG-CC-PVQZ      0.00   0.00   0.00 addParticles=1
  H      dirac    0.00   0.00   0.00
  E+     E+-H-7SPD-AUG-CC-PVTZ  0.00   0.00   0.00
END GEOMETRY

TASKS
  method = "RHF"
  coupledClusterLevel = "CCSD[T]"
END TASKS

CONTROL
  ccFull=F
  ccSameSpecies="E-" "E+"
  ccInterSpecies="E-.E+"
  integralsTransformationMethod= "C"
  buildTwoParticlesMatrixForOneParticle=True
END CONTROL
=====
```

La forma de construir la geometría es la misma que en cualquier otro input de LOWDIN. En las especificaciones de la sección del TASK ahora está disponible la opción para elegir el nivel de teoría Coupled Cluster; las posibilidades son CCD, CCSD y CCSD(T). En las opciones del CONTROL es posible especificar si el cálculo será completo (ccFull). En el caso de que el cálculo sea incompleto ccFull=F entonces se deben especificar cuáles serán las contribuciones intra- e inter-especie: ccSameSpecies y ccInterSpecies.

Los resultados relevantes al ejecutar el input anteriormente presentado son:

```
=====
...
Energy
CCSD same species 1: -2.89398208E-002  previous Energy  0.00000000
Convergence  2.89398208E-002
```

```

CCSD same species 2: 0.00000000          previous Energy  0.00000000
Convergence  0.00000000
CCSD inter-species 1-2: 1.45938029E-002  previous Energy inter-species  0.00000000
Convergence inter-species  1.45938029E-002
CCSD inter-species 2-1: -1.45938029E-002  previous Energy inter-species  0.00000000
Convergence inter-species  1.45938029E-002
...
Energy
CCSD same species  1: -5.00988172E-002  previous Energy -5.00982825E-002
Convergence  5.34729088E-007
CCSD inter-species 1-2:  -2.10103589E-002  previous Energy inter-species  -2.10148553E-002
Convergence inter-species  4.49631946E-006
CCSD inter-species 2-1:  -2.20613617E-002  previous Energy inter-species  -2.20619741E-002
Convergence inter-species  6.12477933E-007
...
=====

```

en esta parte el output aparece la información de las energías de cada ciclo y la diferencia de energías entre dos iteraciones continuas, cuando cada energía (por tipo de amplitud) ha convergido entonces se presentan los resultados del último cálculo de energía.

```

=====
...
HF energy:  -0.66682075
MP2 correction:  -5.81274268E-002
TotalMP2 Energy:  -0.72494817

```

#### Species 1:

```

MP2 correction:  -2.89398208E-002
CCSD Energy:  -5.00988172E-002
CCSD interspecies energy:  -2.10103589E-002

```

#### Species 2:

```

MP2 correction:  0.00000000
CCSD Energy:  0.00000000
CCSD interspecies energy:  -2.20613617E-002

```

#### Total information:

```

Total correction intraspecies CCSD:  -5.00988172E-002
Total correction interspecies CCSD:  -4.30717207E-002
Total correction CCSD energy:  -9.31705379E-002
Total CCSD energy:  -0.75999128

```

```

[T] correction of same species energy:  0.00000000
(T) correction of same species energy:  0.00000000
[T] correction of different species energy:  -9.40502305E-004
(T) correction of different species energy:  -9.44242060E-004
Total CCSD[T] correction over APMO method:  -9.41110402E-002

```

```
Total CCSD(T) correction over APMO method:  -9.41147800E-002
```

```
Total CCSD[T]-APMO energy:  -0.76093179
```

```
Total CCSD(T)-APMO energy:  -0.76093553
```

```
...
```

```
=====
```

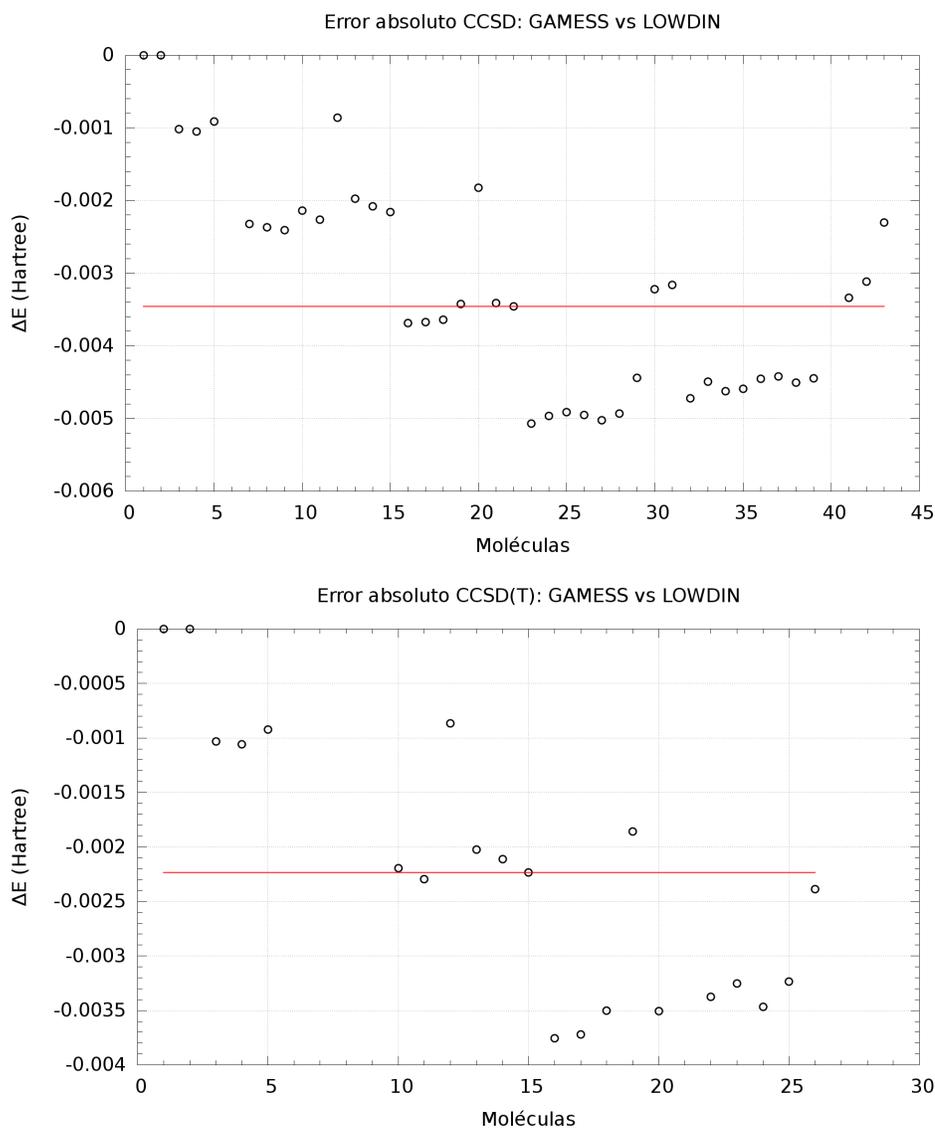
En la parte final del output se encuentra la información del cálculo de Coupled Cluster, en este caso en el input se solicita el cálculo para APMO a un nivel de teoría CCSD(T). Los resultados incluyen información de APMO/CCSD debido a su dependencia para resolver excitaciones triples.

## 4.4. Validación

Para garantizar el funcionamiento de las ecuaciones de APMO/CCSD y APMO/CCSD(T), se realizó el cálculo de energía total a un conjunto de moléculas sólo con la descripción cuántica de la estructura electrónica. Estos resultados fueron comparados con los resultados de energía total con los programas GAMESS [21] y GAUSSIAN [22].

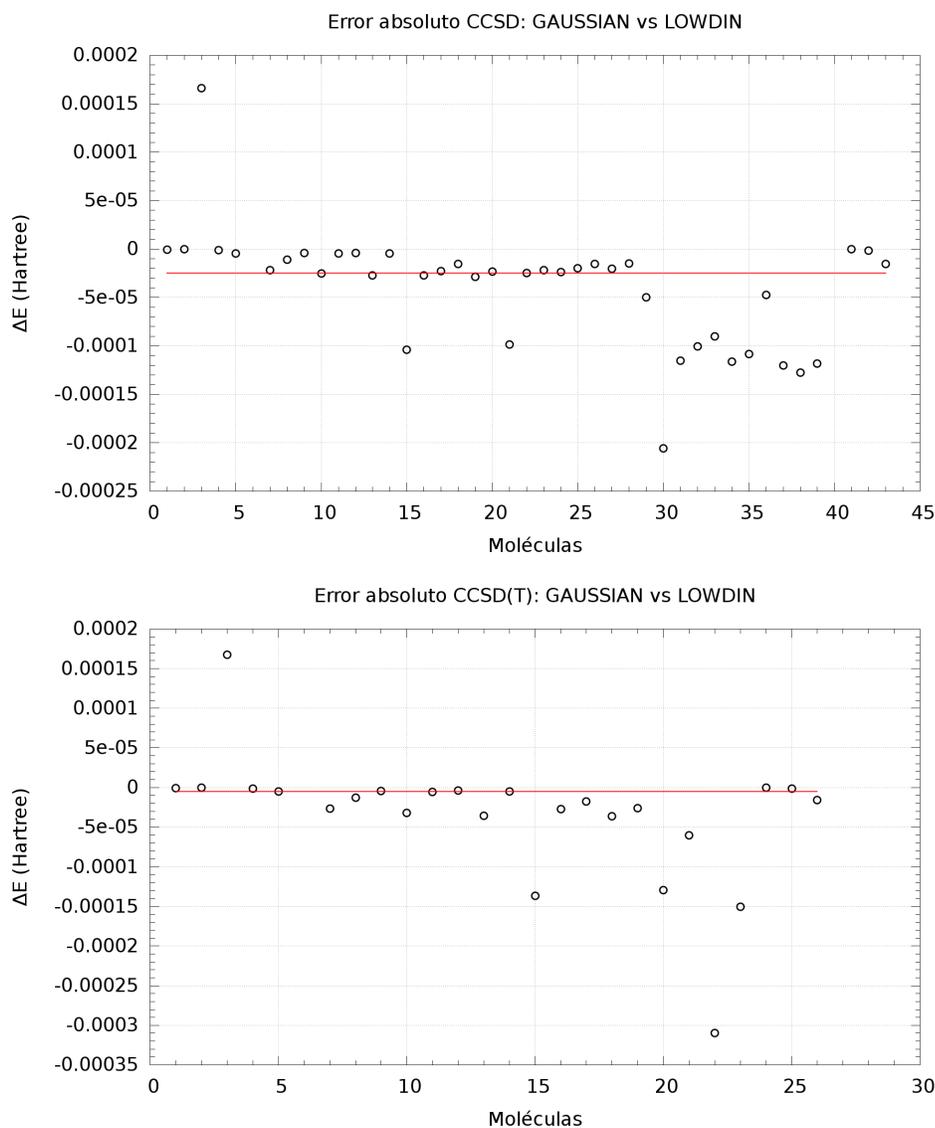
Los resultados de la validación **F-1**, **F-2** muestran una alta correlación lineal entre los resultados de LOWDIN y los calculados por GAMESS y GAUSSIAN, lo que permite inferir que los cálculos que se realicen de estructura electrónica en LOWDIN son consistentes con los programas estándar.

A continuación se presentan los errores absolutos del programa para los niveles de teoría CCSD y CCSD(T).



**Figura 4-6.:** Dispersión del error absoluto entre LOWDIN y GAMESS.

La media de los errores absolutos con respecto a GAMESS es de  $-3,4562 \times 10^{-3}$  y  $-2,2332 \times 10^{-3}$  Hartrees. En las dos gráficas se observa que la mayoría de los datos presentan diferencias de energía negativa, lo que indica que los resultados de LOWDIN son menores que los de GAMESS.



**Figura 4-7.:** Dispersión del error absoluto entre LOWDIN y GAUSSIAN.

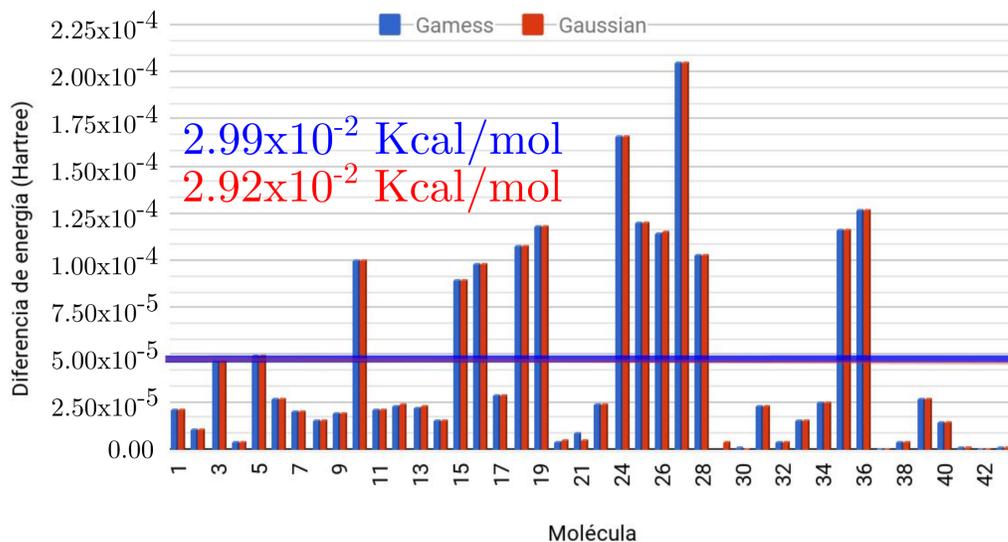
mientras que en GAUSSIAN, la media de los errores absolutos es de  $-2,4549 \times 10^{-5}$  y  $-4,8780 \times 10^{-6}$  Hartrees. En las dos gráficas se observa que la mayoría de los datos presentan diferencias de energía negativa, indicando de la misma manera que en la comparación con GAMESS, que los resultados de LOWDIN son menores en energía.

La distribución de las diferencias de energía en 4-6, 4-7 se deben a que CCSD no es variacional, la disminución en la energía en ambos casos se debe al algoritmo en cada programa. Generalmente los programas de GAMESS y GAUSSIAN, tienen códigos altamente eficientes que permiten calcular la energía al nivel de teoría CC sin que se resuelvan todas las ecuaciones. Esto implica que en la mayoría de los casos, hay contribuciones mínimas a la energía y no son tenidas en cuenta.

Por otra parte la diferencia de órdenes de magnitud entre la validación entre GAMESS y GAUSSIAN se debe a que el CCSD y CCSD(T) utilizado para los cálculos de GAMESS no tiene en cuenta todas las

ecuaciones de CC para calcular la energía de un sistema molecular. Esto se debe al avance computacional de los dos programas usados para la validación ya que en estos programas se puede conocer previamente qué excitaciones no se llevarán a cabo y así poder reducir el número de ecuaciones que se deben resolver. En este tipo de cálculos el tiempo de computo se reduce drásticamente, sin embargo el resultado es diferente.

### Error absoluto entre LOWDIN y programas de referencia



**Figura 4-8.:** Error absoluto entre LOWDIN y los programas GAMESS y GAUSSIAN.

Para resolver lo anterior se condiciona desde el input de los programas GAMESS y GAUSSIAN para que usen todas las ecuaciones del método CCSD y CCSD(T) y así poder realizar la comparación con las teorías desarrolladas e implementadas en LOWDIN (APMO/CCSD y APMO/CCSD(T)). Teniendo en cuenta lo anterior, se puede observar que en la figura 4-8 el error absoluto entre las diferencias de energía de LOWDIN con GAMESS y con GAUSSIAN es de  $2,99 \times 10^{-2} Kcal/mol$  y de  $2,92 \times 10^{-2} Kcal/mol$ .

# 5. Aplicaciones

En este capítulo se presentan las aplicaciones de SymPyMaq y de LOWDIN-CC. En el programa simbólico se presenta la solución de la secuencia de operadores para el cuarto y quinto orden de perturbación de la ecuación de la energía. Y en el módulo de LOWDIN se presentan una serie de aplicaciones para sistemas con una descripción cuántica de dos especies diferentes.

## 5.1. SymPyMaq

Con la aplicación de la biblioteca SymPyMaq se desarrolló la extensión teórica de APMO/CCSD y APMO/CCSD(T). Esto hizo posible la implementación del módulo LOWDIN-CC.

### Ecuaciones de la energía y de las amplitudes de APMO/CCSD

La primera aplicación de este programa fue presentada en la sección 3.2.1, con la cual se obtuvieron las ecuaciones de la energía y las amplitudes de APMO/CCSD.

#### 5.1.1. Operador Hamiltoniano de APMO bajo una perturbación

La aplicación que se presenta a continuación corresponde a la solución de las ecuaciones 3-67 y 3-68 que conforman las excitaciones triples perturbativas bajo APMO. Utilizando el mismo esquema presentado en el `input` del capítulo anterior 4-1 se hace la representación de los operadores de manera simbólica y se ejecutan los pasos I y III 4.2.1 <sup>1</sup>.

El output con el cual se obtienen las ecuaciones para ser programadas es el siguiente:

```
1 E_{APMO}^{(4)}:
2
3 T2 alpha, beta y beta:
4 - \frac{t^{bycx}_{ixky} v^{axcy}_{jycx}}{4} P(bycy) + \frac{t^{bycx}_{ixjy} v^{axcy}_{kycx}}{4} P(bycy) +
   \leftrightarrow \frac{t^{axby}_{kykx} v^{cykx}_{ixjy}}{4} P(bycy) - \frac{t^{axby}_{jy kx} v^{cykx}_{ixky}}{4}
   \leftrightarrow P(bycy)
5
6 T2 alpha, alpha y beta:
7 - \frac{t^{axcy}_{ixiy_0} v^{bxix_0}_{jxky}}{4} P(axbx) P(ixjx) - \frac{t^{axay_0}_{ixky}
   \leftrightarrow v^{cybx}_{jxay_0}}{4} P(axbx) P(ixjx)
8
9 E_{APMO}^{(5)}:
10
11 T2 alpha, beta y beta:
12 0
13
14 T2 alpha, alpha y beta:
15 - \frac{t^{ax}_{ix} v^{cybx}_{jxky}}{2} P(axbx) P(ixjx)
```

Código 7: Ecuaciones de energía de cuarto y quinto orden

<sup>1</sup>El paso II se evita ya que el cálculo que se debe hacer no requiere de la expansión de Hausdorff.

Las cuales se pueden expresar de la siguiente manera para después ser factorizadas y presentadas en 3-67 y 3-68.

$$E_{APMO}^{(4)} = -\frac{1}{4}P(bycy)\{ t_{ixky}^{cxy} v_{cxjy}^{axy} + t_{ixjy}^{cxy} v_{cxky}^{axy} + t_{kxky}^{axy} v_{ixjy}^{kxy} - t_{kxjy}^{axy} v_{ixky}^{kxy} \}$$

$$-\frac{1}{4}P(axbx)P(ixjx)\{ t_{ixiy}^{axy} v_{jxky}^{bxy} - t_{ixky}^{axy} v_{jxay}^{bxy} \} \quad (5-1)$$

$$E_{APMO}^{(5)} = \frac{1}{2}P(axbx)P(ixjx)t_{ix}^{ax}v_{jxky}^{bxy} \quad (5-2)$$

En estos resultados no se presenta el proceso de factorización mediante el cual se obtienen las ecuaciones descritas como en el tercer capítulo.

## 5.2. LOWDIN-CC

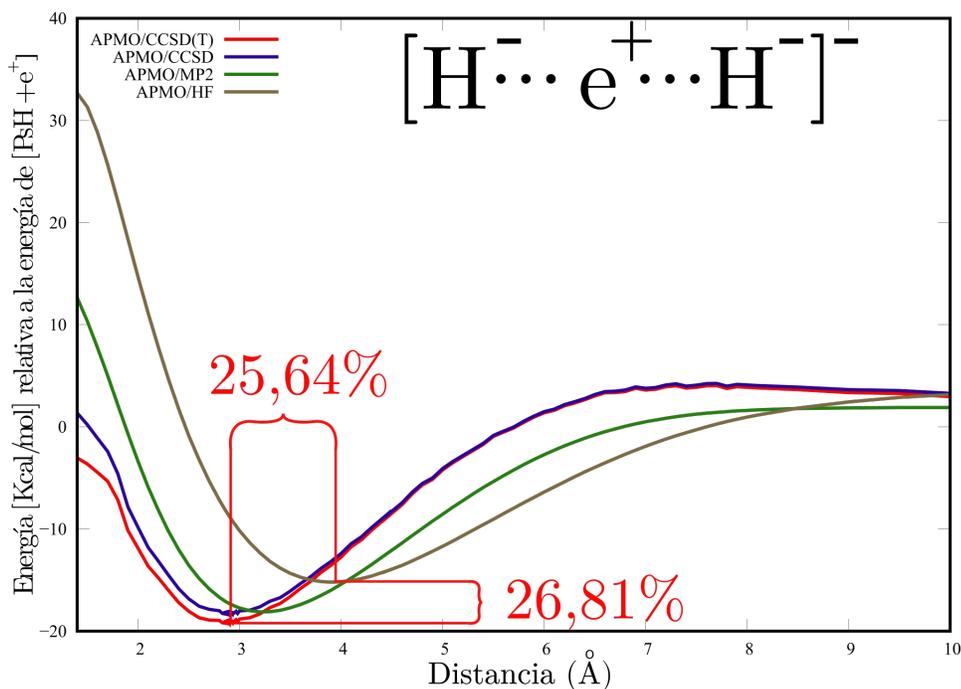
### 5.2.1. Cálculos en sistemas con múltiples especies cuánticas

En esta sección se hicieron cálculos de APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) en sistemas químicos con positrones y protones. Adicionalmente se describe y se presenta un análisis en cada aplicación sobre la energía de correlación que se recupera en sistemas de dos especies cuánticas diferentes.

#### Superficie de energía potencial del sistema $[H^- \cdots e^+ \cdots H^-]^-$

Este sistema corresponde a dos hidruros  $H^-$  interactuando con un positrón  $e^+$ , el sistema sin la presencia del positrón no presenta un mínimo de energía cuando la distancia entre estos aniones disminuye. En cambio, cuando el positrón está interactuando con ambos hidruros se evidencia un mínimo de energía cuando la distancia  $H^- \cdots H^-$  disminuye. En esta aplicación se hizo el cálculo de energía total para el sistema descrito anteriormente, cambiando las distancias de los  $H^-$  con respecto al  $e^+$ . Estas superficies de energía potencial (SEP) se realizaron con el mismo sistema y el mismo barrido de las distancias internucleares cambiando el método post-HF.

En la figura 5-1 se observa que la energía en el mínimo de las SEP del método APMO/CCSD(T) es menor que las energías calculadas con otros métodos. También se observa que cuando el método post-HF recupera más energía de correlación, el mínimo de energía en la SEP entre las partículas del sistema ( $[H^- \cdots e^+ \cdots H^-]^-$ ) se encuentra a una menor distancia internuclear. Esta relación entre la energía de correlación y la distancia entre partículas ha sido estudiada previamente en sistemas de estructura electrónica [66] y en esta aplicación se observa un comportamiento similar en un sistema que en ausencia de la especie positrónica sería un sistema antiendlazante. Por lo tanto, se infiere que a mayor correlación entre especies cuánticas distintas (sistema  $[H^- \cdots e^+ \cdots H^-]^-$ ), la distancia internuclear del mínimo global disminuye y la energía en el mínimo global se hace más negativa. Adicionalmente esto permite que dos sistemas aniónicos ( $H^-$ ) no sean repulsivos al tener una distancia internuclear por debajo de  $3\text{Å}$ . Por otro lado, se calculó la diferencia de energías entre el mínimo global y la distancia en la que el sistema está totalmente disociado,



**Figura 5-1.:** Superficie de energía potencial (SEP) para el sistema  $[H^- \cdots e^+ \cdots H^-]^-$ , con conjunto base para los electrones AUG-CC-PVTZ y para el positrón el conjunto base 7s7p7d-Nakai

lo cual se ha nombrado como la energía de enlace positrónico (EEPs). Las energías graficadas son relativas con respecto a la energía del sistema totalmente disociado.

Las energías reportadas en la figura 5-1 corresponden a la energía relativa, la cuál se halla como una diferencia entre la energía del sistema disociado a 20Å de distancia internuclear y la energía del mínimo global, de esta manera son comparables los resultados a partir de diferentes métodos:

$$E_{relativa} = E_{(H^-e^+H^-)} - E_{(PsH+e^+)}; \quad (5-3)$$

Por otra parte las siguientes ecuaciones son utilizadas para presentar los resultados de la tabla 5-1:

$$\%r_{Ecorr} = \frac{(E_{(H^-e^+H^-)} - E_{(PsH+e^-)}^{APMO/HF})}{(E_{PsH+e^-}^{APMO/HF})} * 100 \quad y \quad (5-4)$$

$$\%\Delta R_{(H^- \cdots H^-)} = \frac{(R_{(H^- \cdots H^-)}^{APMO/HF} - R_{(H^- \cdots H^-)})}{(R_{(H^- \cdots H^-)}^{APMO/HF})} * 100. \quad (5-5)$$

Adicionalmente se presenta en la tabla 5-1 las EEPs calculadas con diferentes métodos incluidos los desarrollados a lo largo de este trabajo, los porcentajes de energía de correlación recuperada ( $\%r_{Ecorr}$ ) (5-4) y los porcentajes de cambio de las distancias internucleares ( $\%\Delta R_{(H^- \cdots H^-)}$ ) (5-5).

Como se puede observar en la tabla 5-1, los valores de  $\%r_{Ecorr}$  y de  $\%\Delta R_{(H^{\dots}H^-)}$  calculados con el método APMO/CCSD(T) recuperan el 26,81% de la energía de correlación para la EEPs del sistema  $[H^{\dots}e^{\dots}H^-]^-$  con respecto al valor de EEPs calculado con APMO/HF.

Nivel de teoría	EEPs	$\%r_{Ecorr}$	$\%\Delta R_{(H^{\dots}H^-)}$
bajo APMO	$\frac{Kcal}{mol}$		
HF	15,19	–	–
MP2	18,11	19,19	17,95
CCSD	18,39	21,03	25,64
CCSD(T)	19,27	26,81	25,64

**Tabla 5-1.:** Energía de enlace positrónico (EEPs) calculado con los métodos *HF*, *MP2*, *CCSD* y *CCSD(T)* bajo el esquema APMO,  $\%r_{Ecorr}$  y  $\%\Delta R_{(H^{\dots}H^-)}$ .

Este valor indica el porcentaje de recuperación de energía de correlación con respecto al cálculo de referencia.<sup>2</sup> Estos resultados se presentan en la siguiente tabla:

En la figura 5-1 se observa que la distancia entre los  $H^-$  disminuye a medida que se recupera más energía de correlación; esto se debe a que el cambio de la distancia internuclear hace que haya solapamiento de funciones de onda que estén implicadas en las dos especies cuánticas [66].

### EEP del $Ps_2$ y extrapolación a base infinita

El sistema  $Ps_2$  está constituido por dos positrones y dos electrones, hay evidencia experimental y cálculos teóricos para este tipo de sistema [67, 68]. En esta sección, las funciones base utilizadas para los electrones y los positrones son las bases de Dunning con las que es posible hacer una extrapolación a base infinita teniendo en cuenta que el cambio entre los momentos angulares para cada tipo de base son consistentes [69]. Las interacciones que se presentan en el par de especies cuánticas diferentes pueden ser de hasta excitaciones cuádruples descritas sólo con APMO/CCSD, para este sistema altamente correlacionado se hizo una secuencia de cálculos con bases de Dunning AUG-CC-PV(X)Z, siendo X el momento angular de la base:

Momento angular	HF	MP2	CCSD	CCSD(T)
2	-0,07969	-0,12072	-0,17003	-0,17048
3	-0,12014	-0,16800	-0,23774	-0,24124
4	-0,13190	-0,18441	-0,26747	-0,27362
$f(x)$	-0,13854	-0,19142	-0,27575	-0,28191
error	0,79630%	1,46800%	2,75300%	3,08000%

**Tabla 5-2.:** Extrapolación a base infinita, las energías se reportan en  $\frac{Kcal}{mol}$ .

donde  $f(x)$  representa la energía obtenida con la base de momento angular  $x$ . En esta extrapolación, utilizando bases tipo AUG-CC-PV(X)Z, se observa la energía a la que converge el sistema positrónico  $Ps_2$ .

<sup>2</sup>La energía del sistema cuando está totalmente disociada corresponde a la suma de energías de  $PsH$  y  $e^+$ .

En esta tabla se observa el porcentaje relativo de energía de correlación <sup>3</sup>, el cual indica el porcentaje de energía de correlación con respecto a la energía de referencia. Para este caso, el porcentaje relativo de energía de correlación es de más del 100%, esto indica que la sola contribución de energía de correlación es mayor que la energía de referencia. Adicionalmente se observa que la energía obtenida de APMO/MP2 corresponde al 38,1636% de energía de correlación relativa.

### EEP del $PsH$ y conjuntos base para correlación $e^-/e^+$

En este sistema positrónico se realizan cálculos de energía total con diferentes bases para electrón y positrón usando un conjunto de bases convergidas, teniendo en cuenta el esquema even-tempered [66]. Lo observado en los resultados indica que al mejorar la descripción de la interacción del  $e^+$  con los electrones del átomo de  $H$  (al converger el conjunto de base), el método APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) recupera más energía de correlación.

Base	HF	MP2	CCSD	CCSD(T)
AUG-CC-PVDZ	-0,66379	-0,71083	-0,74199	-0,74223
AUG-CC-PVTZ	-0,66606	-0,72198	-0,75555	-0,75624
AUG-CC-PVTZ/7S5P3D*	-0,66640	-0,72285	-0,75719	-0,75802
AUG-CC-PVTZ/7SPD*	-0,66648	-0,72298	-0,75728	-0,75821
AUG-CC-PVQZ/7SPD*	-0,66682	-0,72494	-0,75999	-0,76093

**Tabla 5-3.:** Energía total, en  $\frac{Kcal}{mol}$ , con diferentes bases para el sistema  $PsH$ .

Los dos primeros conjuntos base son iguales para electrones y positrones, mientras que el resto de conjuntos base\*<sup>4</sup> están convergidos (bajo el esquema even-tempered) para la descripción correcta de la interacción electrón-positrón. Al usar el método APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) con los últimos tres conjuntos base, se disminuye más la energía total con respecto a los dos primeros conjuntos base. Sin embargo a medida que se aumenta el tamaño del conjunto base, el efecto sobre la energía de correlación converge. Por lo tanto el método APMO/CC es "size consistent" [17, 29], ya que el aumento del tamaño de la base es consistente con la contribución en la energía total, siendo convergente independientemente de no ser un método variacional. En la figura 5-2 se observa que la recuperación de energía de correlación con respecto a la energía de referencia, aumenta a medida que se mejora el conjunto base. Sin embargo, cuando a este conjunto base se le aumenta el número de funciones, el porcentaje de recuperación de correlación relativa empieza a converger. Los resultados obtenidos indican que la correlación obtenida es consistente con el conjunto base usado, esto se observa en el método CCSD y CCS(T) en estructura electrónica. Lo anterior permite inferir que los nuevos métodos APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) no sobreestimarán la energía de correlación que se recupere si el conjunto base aumenta<sup>5</sup>. Esta convergencia de la energía, a pesar de que APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) no son variacionales, indica que el método usado para hallar las amplitudes <sup>6</sup> garantiza que las energías obtenidas no estarán por debajo del límite de HF.

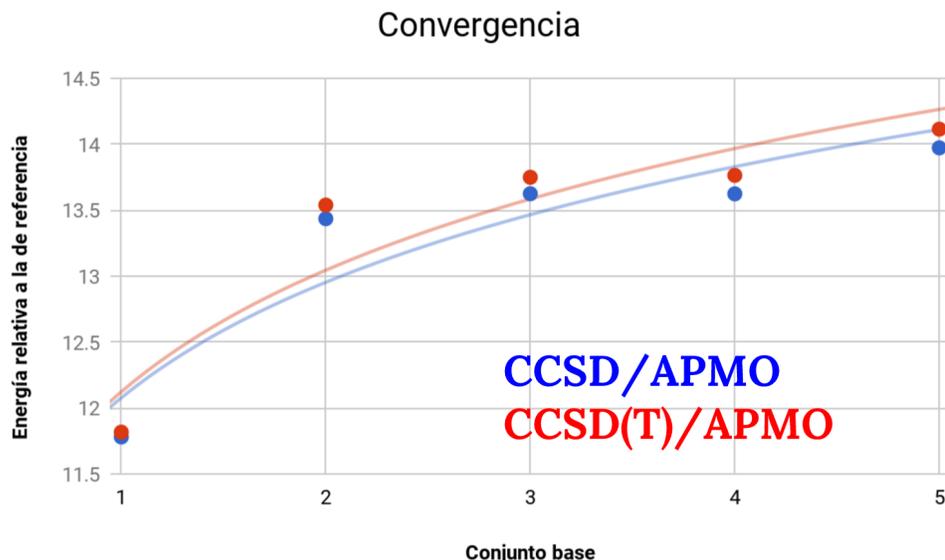
<sup>3</sup>Se calcula hallando el error relativo entre el método correlacionado y el método de referencia (HF).

<sup>4</sup>7S5P3D = conjunto base  $e^+/H$  7S5P3D/AUG-CC-PVTZ;

7SPD = conjunto base  $e^+/H$  7S7P7D/AUG-CC-PVTZ. [70]

<sup>5</sup>Bases de Dunning.

<sup>6</sup>Ver capítulo 2 y 3.



**Figura 5-2.:** Convergencia en la recuperación relativa de energía de correlación

### EEP para moléculas positrónicas

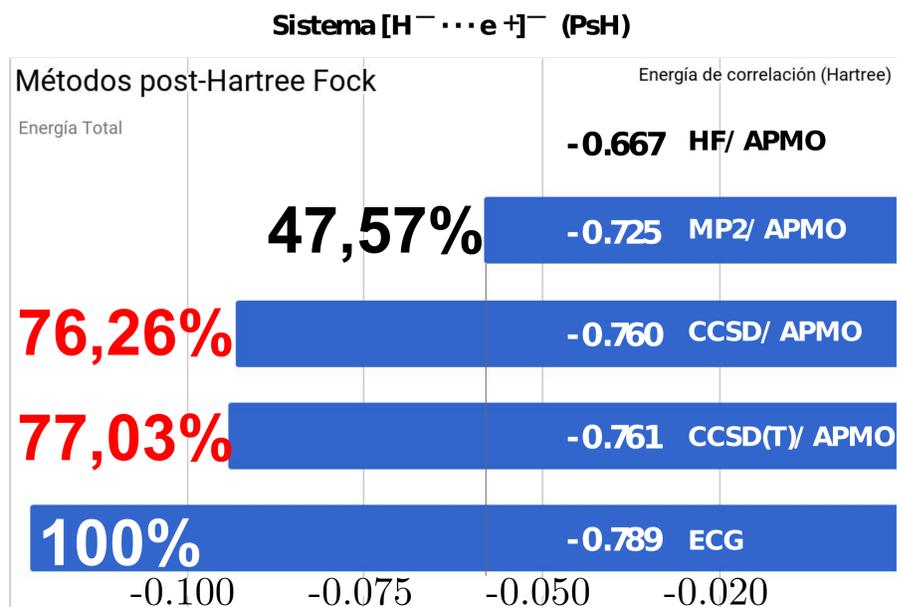
En estos resultados se hace una comparación de energías de enlace positrónico con otros métodos multi-componente altamente correlacionados:

Sistema	EEPs en APMO (Hartree)			EEPs reportado	
	HF	CCSD	CCSD(T)	Método	Energía
PsH	0.17883	0.21957	0.22051	APMO/PP2 [70]	0.21795
				APMO/PP3 [70]	0.23732
				ECG [9]	0.26260
PsF	0.18342	0.20148	0.20621	APMO/PP2 [70]	0.20774
e <sup>+</sup> LiH	0.00581	0.01292	0.01301	CI [71]	0.01700
				ECG [9]	0.03440

**Tabla 5-4.:** Energía de enlace positrónico (EEPs). Con base electrónica y positrónica: AUG-cc-PVTZ y 7s7p7d-AUG-cc-PVTZ

Los resultados que se obtienen con APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) no recuperan energía de correlación suficiente como en los valores reportados por el método de funciones Gaussianas explícitamente correlacionadas (ECG). Sin embargo, por costos computacionales no se encuentran reportados sistemas más grandes [9,68], mientras que con el método APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) debido al escalamiento se espera que se puedan estudiar sistemas de mayor complejidad.

Entre los resultados presentados se resalta que la molécula positrónica (PsH) le corresponde el 15,46% de su energía total a la energía de correlación teniendo en cuenta los resultados de Adamowicz con gaussianas explícitamente correlacionadas (ECG) en donde la energía total del sistema PsH es  $-0,789$  Hartrees [68].



**Figura 5-3.:** Convergencia en la recuperación relativa de energía de correlación

Esto se debe a que ese resultado es el de mayor energía de correlación recuperada que haya sido reportado para este sistema. Es por eso que en la figura 5-3 se grafican los resultados de los nuevos métodos APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) en donde se recupera más del 76% de la energía de correlación para la molécula PsH. Adicionalmente la ventaja de usar APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) se debe a que en tiempos computacionales menores a los demandados por el método de ECG, es posible obtener resultados similares.

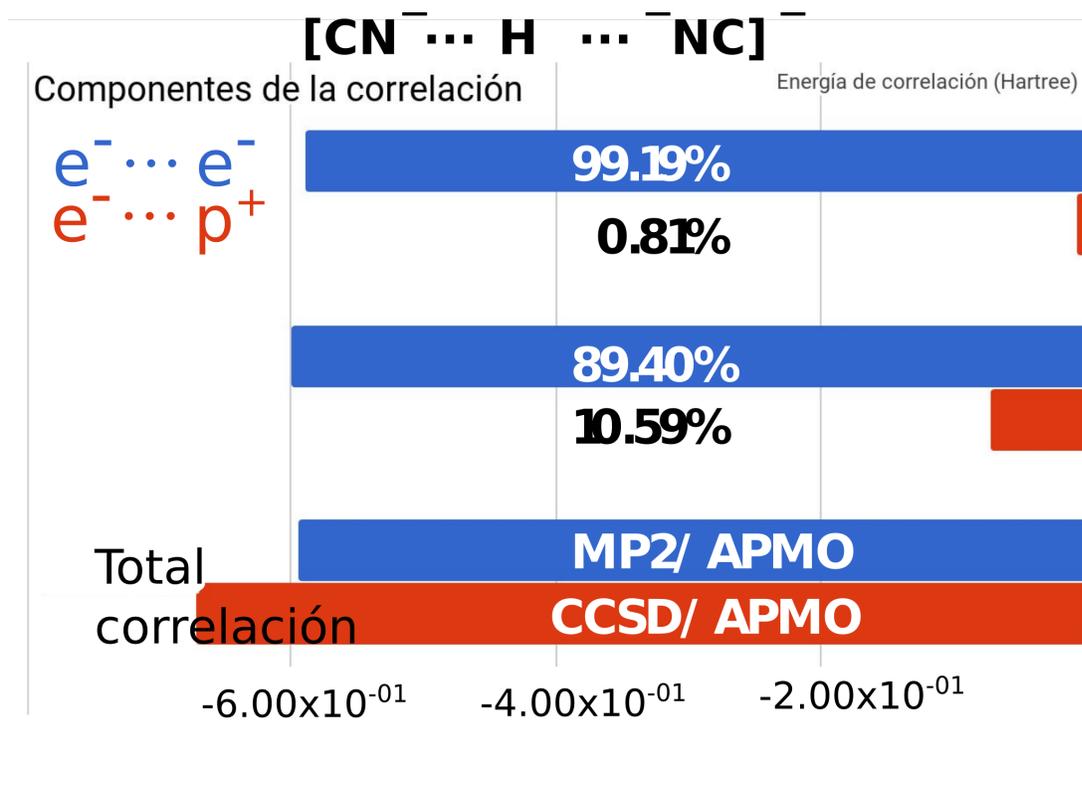
### 5.2.2. Contribución de la energía de correlación interespecie



En el cálculo del sistema presentado a continuación, el porcentaje de recuperación de energía de correlación entre los métodos APMO/MP2 y APMO/CCSD es similar. En este ejemplo en particular los cambios ocurren en la contribución de la correlación inter-especie.

6-31G(d,p) 7spd/Nakai [72]	Energía (Hartree)				corrección
	Total	$e^-$	$H^+$	$e^-/p^+$	
HF	-185,0195	$-2,5295 \times 10^{02}$	$1,44238 \times 10^{01}$	$-5,7489 \times 10^{01}$	-
MP2	-185,6138	$-5,8955 \times 10^{-01}$	0,00000	$-4,8131 \times 10^{-03}$	$-5,9437 \times 10^{-01}$
CCSD	-185,6252	$-6,0033 \times 10^{-01}$	0,00000	$-7,1166 \times 10^{-02}$	$-6,7150 \times 10^{-01}$
% de contribución		99,190 %	0,000 %	0,8097 %	
		89,401 %	0,000 %	10,598 %	

**Tabla 5-5.:** Porcentaje de contribución a la corrección total de energía de las interacciones intra- e inter-especie.



**Figura 5-4.:** Contribución por componentes de la energía de correlación

Como se observa en la tabla anterior, la contribución principal es dada por la interacción intra-especie<sup>7</sup>. Sin embargo, se observa un aumento drástico en la contribución inter-especie cuando se usa el nivel de teoría APMO/CCSD. Esto se debe a la alta dependencia de los términos  $\alpha$  y  $\beta$  en las ecuaciones de las amplitudes de excitaciones sencillas. La contribución del componente inter-especie<sup>8</sup> aumenta drásticamente un orden de magnitud cuando se cambia del método APMO/MP2 a APMO/CCSD como se puede observar en la figura 5-4. Es por esto que el nivel de teoría APMO/MP2 no es suficiente para calcular por completo la energía de correlación en sistemas con especies  $e^-$  y  $p^+$  y se hace necesario el uso de niveles de teoría superiores (APMO/CCSD y APMO/CCSD(T)) como los desarrollados en este trabajo.

<sup>7</sup>En este sistema corresponde únicamente a la especie  $e^-$  ( $e^- \cdots e^-$ ).

<sup>8</sup>Interacción ( $e^- \cdots p^+$ ).

# 6. Conclusiones y perspectivas

## 6.1. Conclusiones

- Se desarrolló el programa de álgebra simbólica computacional SymPyMaq el cual es capaz de manipular operadores de segunda cuantización para sistemas con múltiples especies cuánticas.
- Se derivaron las ecuaciones de APMO/CCSD utilizando SymPyMaq para tal propósito y a partir del desarrollo de APMO/CCSD se derivaron las ecuaciones para APMO/CCSD(T).
- Se desarrollaron los nuevos niveles de teoría APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) como nuevos métodos de referencia para el cálculo de sistemas con especies cuánticas diferentes altamente correlacionadas.
- Se lograron estudiar fenómenos entre especies cuánticas altamente correlacionadas como el  $e^- \cdots e^+$  y el  $e^- \cdots p^+$  gracias al desarrollo de la extensión APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) lo que permitió determinar la relación entre la distancia internuclear y la correlación para el sistema  $[H^- \cdots e^+ \cdots H^-]^-$ .
- Se validó el nuevo módulo LOWDIN-CC con un conjunto de moléculas obteniendo una media de error absoluto de  $2,299 \times 10^{-2} Kcal/mol$  con respecto a GAMESS y de  $2,292 \times 10^{-2} Kcal/mol$  con respecto a GAUSSIAN.
- Con SymPyMaq es posible hacer extensiones a niveles de teoría de CC bajo el esquema multicomponente superiores a los presentados en este documento.
- La energía de correlación obtenida por APMO/CCSD, aunque no proviene de un método variacional, converge al límite de la base usada a este nivel de teoría, garantizando en los casos probados que el resultado está por debajo del límite de HF.
- La distancia entre  $H^- \cdots H^-$  del sistema  $[H^- \cdots e^+ \cdots H^-]^-$  es menor debido a la correlación entre el  $e^-$  y el  $e^+$  que fue calculada con APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) obteniendo que la distancia internuclear de este sistema es un 25,64% menor que la calculada con APMO/MP2.

## 6.2. Perspectivas

- La implementación del nuevo desarrollo de los dos niveles de teoría no es eficiente computacionalmente debido a la complejidad matemática. Sin embargo, es posible solucionar estas limitaciones:
  - El módulo de LOWDIN-CC puede ser paralelizado: esto permitirá realizar la ejecución del programa para sistemas moleculares en tiempos de computo muy bajos con respecto al modo de ejecución actual.
  - Aprovechamiento de disco duro de estado sólido: permitirá que para cálculos en sistemas moleculares se elimine la dependencia de la capacidad de memoria RAM. Al eliminar esta depen-

dencia se aumenta el tiempo de computo sin embargo, será posible estudiar cualquier tipo de sistema molecular sin importar su tamaño.

- Los métodos APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) podrán ser utilizados para parametrizar la construcción de funcionales [73]. Esto será parte crucial en el desarrollo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) bajo el esquema multicomponente.
- Debido a que los sistemas moleculares pueden fragmentarse trabajando con orbitales moleculares localizados, proyección del orbital híbrido entre otros [74, 75], es posible utilizar APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) para crear nuevas aproximaciones en mecánica cuántica multinivel como lo es el método de fragmentación del orbital molecular (FMO) y el método de mecánica cuántica mecánica molecular (QM/MM). Existen grandes avances sobre el uso de teorías multinivel como en el caso de FMO que es utilizado para hacer cálculos con diferentes niveles de teoría sobre un mismo sistema. Esto ahora puede realizarse sobre APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) teniendo en cuenta que ya hay desarrollos de análisis de descomposición de energías (EDA) multicomponente así como FMO multicomponente.
- Recientes estudios en teoría de estado sólido permiten plantear la posibilidad de utilizar a APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) cambiando productos de funciones gaussianas por funciones de onda plana ya que en química de estado sólido la correlación es un factor fundamental para entender toda clase de propiedades.
- Los métodos APMO/CCSD y APMO/CCSD(T) pueden ser usados para problemas en semiconductores y aislantes ya que en estos materiales se presentan estados enlazantes de tipo electrón-hueco conocidos como excitones que pueden ser estudiados con bajo esquemas multicomponente como APMO.
- A partir de este desarrollo empieza un nuevo estudio de cálculos computacionales con el objetivo de convertir a APMO/CCSD(T) en el nuevo método estándar de referencia para sistemas con múltiples especies cuánticas.

La finalización del proyecto en este documento es el inicio de toda una amplia variedad de estudios teóricos y computacionales que tendrán a APMO/CCSD(T) como pilar para la generación de nuevos estudios teóricos y computacionales en este área.

# A. Expansión de Hausdorff para el Hamiltoniano normalmente ordenado y el operador Cluster

En esta expansión de Hausdorff el Hamiltoniano está contemplado para electrones (una sola partícula) y el operador Cluster está truncado para excitaciones sencillas y dobles. Adicionalmente la expansión está truncada hasta un cuarto orden lo que permite obtener expresiones que conectan totalmente algún componente del Hamiltoniano con cuatro operadores Cluster.

$$\begin{aligned} \bar{H} = & (\hat{H}_N + \hat{H}_N \hat{T}_1 + \hat{H}_N \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{H}_N \hat{T}_1^2 + \frac{1}{2} \hat{H}_N \hat{T}_2^2 + \hat{H}_N \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{H}_N \hat{T}_1^3 + \frac{1}{2} \hat{H}_N \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{H}_N \hat{T}_1 \hat{T}_2^2 \\ & + \frac{1}{6} \hat{H}_N \hat{T}_2^3 + \frac{1}{24} \hat{H}_N \hat{T}_1^4 + \frac{1}{6} \hat{H}_N \hat{T}_1^3 \hat{T}_2 + \frac{1}{4} \hat{H}_N \hat{T}_1^2 \hat{T}_2^2 + \frac{1}{6} \hat{H}_N \hat{T}_1 \hat{T}_2^3 + \frac{1}{24} \hat{H}_N \hat{T}_2^4)_c \end{aligned} \quad (\text{A-1})$$

# B. Ecuaciones de las amplitudes de APMO/CCSD

Convención manejada en *SymPyMaq*:

$$(i, j, k, \dots, a, b, c, \dots)_x = (i, j, k, \dots, a, b, c, \dots)^\alpha, \quad (i, j, k, \dots, a, b, c, \dots)_y = (i, j, k, \dots, a, b, c, \dots)^\beta,$$

$$f_{ix}^{ax} = f_{ai}^\alpha, \quad f_{iy}^{ay} = f_{ai}^\beta,$$

$$v_{ixjx}^{axbx} = \langle ab || ij \rangle^\alpha, \quad v_{iyjy}^{ayby} = \langle ab || ij \rangle^\beta, \quad v_{ixjy}^{axy} = \langle a^\alpha b^\beta | i^\alpha j^\beta \rangle,$$

$$t_{ix}^{ax} = t_{i^\alpha}^\alpha, \quad t_{iy}^{ay} = t_{i^\beta}^\beta, \quad t_{ixjx}^{axbx} = t_{i^\alpha j^\alpha}^\alpha, \quad t_{iyjy}^{ayby} = t_{i^\beta j^\beta}^\beta, \quad t_{ixjy}^{axy} = t_{i^\alpha j^\beta}^\alpha,$$

$$P(ixjx) = P_{ij}^\alpha \quad y \quad P(iyjy) = P_{ij}^\beta \tag{B-1}$$

Ecuaciones de las amplitudes de excitaciones sencillas,  $T_1^\alpha$ :

$$\begin{aligned} 0 = & -\frac{1}{4} t_{kxky}^{axy} v_{ixcy}^{kxky} - \frac{1}{2} t_{kxlx}^{axcx} v_{cxix}^{lxkx} - \frac{1}{2} t_{ixkx}^{cxdx} v_{cxdx}^{kxax} + \frac{1}{4} t_{ixky}^{cxcy} v_{cxcy}^{axky} - \frac{1}{2} t_{kx}^{ax} t_{ixlx}^{cxdx} v_{cxdx}^{kxlx} - \frac{1}{4} t_{kx}^{ax} t_{ixky}^{cxcy} v_{cxcy}^{kxky} \\ & + \frac{1}{2} t_{ky}^{cy} v_{ixcy}^{axky} + \frac{1}{2} t_{ly}^{dy} t_{ixky}^{axy} v_{cydy}^{klyl} + \frac{1}{2} t_{ky}^{cy} t_{ixkx}^{axcx} v_{cxcy}^{kxky} - \frac{1}{2} t_{ky}^{cy} t_{kx}^{ax} v_{ixcy}^{kxky} - \frac{1}{2} t_{ix}^{cx} t_{kxlx}^{cxdx} v_{cxdx}^{kxlx} \\ & - \frac{1}{4} t_{ix}^{cx} t_{kxky}^{axy} v_{cxcy}^{kxky} + \frac{1}{2} t_{ix}^{cx} t_{ky}^{cy} v_{cxcy}^{axky} - \frac{1}{2} t_{ix}^{cx} t_{kx}^{ax} t_{ky}^{cy} v_{cxcy}^{kxky} - t_{kx}^{cx} v_{ixcx}^{kxax} + t_{lx}^{dx} t_{ixkx}^{axcx} v_{cxdx}^{kxlx} \\ & + \frac{1}{4} t_{kx}^{cx} t_{ixky}^{axy} v_{cxcy}^{kxky} - t_{lx}^{cx} t_{kx}^{ax} v_{ixcx}^{kxlx} + t_{ix}^{cx} t_{kx}^{dx} v_{dxcx}^{kxax} - t_{ix}^{cx} t_{lx}^{ax} t_{kx}^{cy} v_{cxdx}^{kxlx} + \frac{1}{2} f_{cy}^{ky} t_{ixky}^{axy} \\ & + f_{cx}^{ax} t_{ix}^{cx} - f_{ix}^{kx} t_{kx}^{ax} + f_{cx}^{kx} t_{ixkx}^{axcx} - f_{cx}^{kx} t_{ix}^{cx} t_{kx}^{ax} + f_{ix}^{ax} \end{aligned} \tag{B-2}$$

y para  $T_1^\beta$ :

$$0 = -\frac{1}{4} t_{kykx}^{aycx} v_{iyex}^{kykx} - \frac{1}{2} t_{klyl}^{aycy} v_{iyey}^{klyl} - \frac{1}{2} t_{iyky}^{cydy} v_{cydy}^{kyay} + \frac{1}{4} t_{iykx}^{cyex} v_{cyex}^{aykx} - \frac{1}{2} t_{ky}^{ay} t_{iyly}^{cydy} v_{cydy}^{klyl} - \frac{1}{4} t_{ky}^{ay} t_{iykx}^{cyex} v_{cyex}^{kykx}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} t_{kx}^{cx} v_{iyex}^{aykx} + \frac{1}{2} t_{lx}^{dx} t_{iykx}^{ayex} v_{cxdx}^{kxlx} + \frac{1}{2} t_{kx}^{cx} t_{iyky}^{aycy} v_{cyex}^{kykx} - \frac{1}{2} t_{kx}^{cx} t_{ky}^{ay} v_{iyex}^{kykx} - \frac{1}{2} t_{iy}^{cy} t_{kyly}^{aydy} v_{cydy}^{kylly} \\
& - \frac{1}{4} t_{iy}^{cy} t_{kykx}^{ayex} v_{cyex}^{kykx} + \frac{1}{2} t_{kx}^{cx} t_{iy}^{cy} v_{cyex}^{aykx} - \frac{1}{2} t_{kx}^{cx} t_{ky}^{ay} t_{iy}^{cy} v_{cyex}^{kykx} - t_{ky}^{cy} v_{iyey}^{kyay} + t_{ly}^{dy} t_{iyky}^{aycy} v_{cydy}^{kylly} \\
& + \frac{1}{4} t_{ky}^{cy} t_{iykx}^{ayex} v_{cyex}^{kykx} - t_{ly}^{cy} t_{ky}^{ay} v_{iyey}^{kylly} + t_{iy}^{cy} t_{ky}^{dy} v_{dyey}^{kyay} - t_{iy}^{cy} t_{ly}^{ay} t_{ky}^{ay} v_{cydy}^{kylly} + \frac{1}{2} f_{cx}^{kx} t_{iykx}^{ayex} \\
& + f c_{cy}^{ay} t_{iy}^{cy} - f c_{iy}^{ky} t_{ky}^{ay} + f c_{cy}^{ky} t_{iyky}^{aycy} - f c_{cy}^{ky} t_{iy}^{cy} t_{ky}^{ay} + f c_{iy}^{ay}. \tag{B-3}
\end{aligned}$$

Ecuaciones de las amplitudes de excitaciones dobles intra-especie,  $T_2^{\alpha\alpha}$ :

$$\begin{aligned}
0 = & v_{ixjx}^{axbx} + \frac{1}{2} t_{kxlx}^{axbx} v_{ixjx}^{kxlx} + \frac{1}{4} t_{ixky}^{axcy} t_{jxly}^{bxxy} v_{cydy}^{kylly} P(axbx) + \frac{1}{4} t_{ixky}^{axcy} v_{jxey}^{bxky} P(axbx) P(ixjx) \\
& - \frac{1}{4} t_{ixkx}^{axbx} t_{jxky}^{cxxy} v_{cyex}^{kykx} P(axbx) P(ixjx) - t_{ixjx}^{axcx} t_{kxlx}^{bxdx} v_{cxdx}^{kxlx} P(axbx) P(ixjx) - \frac{1}{4} t_{ixkx}^{axbx} t_{kyjx}^{cyex} v_{cyex}^{kykx} P(axbx) \\
& + t_{ixkx}^{axcx} v_{cxjx}^{kxbx} P(axbx) P(ixjx) - \frac{1}{2} t_{ixjx}^{axcx} t_{kxlx}^{bxdx} v_{cxdx}^{kxlx} P(axbx) - \frac{1}{2} t_{jxlx}^{cxdx} t_{ixkx}^{axbx} v_{cxdx}^{kxlx} P(ixjx) \\
& + \frac{1}{2} t_{ixjx}^{cxdx} v_{cxdx}^{axbx} + \frac{1}{4} t_{ixjx}^{cxdx} t_{kxlx}^{axbx} v_{cxdx}^{kxlx} - \frac{1}{4} t_{jxky}^{cxxy} t_{ixkx}^{axbx} v_{cxcy}^{kxky} P(ixjx) - t_{kx}^{ax} v_{ixjx}^{kxbx} P(axbx) \\
& - \frac{1}{4} t_{ky}^{cy} t_{ixkx}^{axbx} v_{jxey}^{kxky} P(axbx) P(ixjx) - t_{lx}^{bx} t_{ixkx}^{axcx} v_{cxjx}^{kxlx} P(axbx) P(ixjx) - \frac{1}{2} t_{kx}^{bx} t_{ixjx}^{cxdx} v_{cxdx}^{axkx} P(axbx) \\
& + t_{kx}^{ax} t_{lx}^{bx} v_{ixjx}^{kxlx} + \frac{1}{2} t_{kx}^{ax} t_{lx}^{bx} t_{ixjx}^{cxdx} v_{cxdx}^{kxlx} - \frac{1}{2} t_{ky}^{cy} t_{ixkx}^{axbx} v_{jxey}^{kxky} P(ixjx) + \frac{1}{2} t_{jx}^{cx} t_{ixky}^{axcy} v_{cxcy}^{bxky} P(axbx) \\
& - \frac{1}{2} t_{ky}^{cy} t_{jx}^{cx} t_{ixkx}^{axbx} v_{cxcy}^{kxky} P(axbx) + t_{ix}^{cx} v_{cxjx}^{axbx} P(ixjx) + \frac{1}{2} t_{jx}^{cx} t_{kxlx}^{axbx} v_{ixcx}^{kxlx} P(ixjx) \\
& + t_{jx}^{dx} t_{ixkx}^{axcx} v_{cxdx}^{kxbx} P(axbx) P(ixjx) + \frac{1}{4} t_{jx}^{cx} t_{ixky}^{axcy} v_{cxcy}^{bxky} P(axbx) P(ixjx) - t_{ix}^{cx} t_{kx}^{ax} v_{cxjx}^{kxbx} P(axbx) P(ixjx) \\
& - t_{jx}^{dx} t_{lx}^{bx} t_{ixkx}^{axcx} v_{cxdx}^{kxlx} P(axbx) P(ixjx) - \frac{1}{4} t_{jx}^{cx} t_{ky}^{cy} t_{ixkx}^{axbx} v_{cxcy}^{kxky} P(axbx) P(ixjx) + t_{jx}^{cx} t_{kx}^{ax} t_{lx}^{bx} v_{ixcx}^{kxlx} P(ixjx) \\
& + t_{ix}^{cx} t_{jx}^{dx} v_{cxdx}^{axbx} + \frac{1}{2} t_{ix}^{cx} t_{jx}^{dx} t_{kxlx}^{axbx} v_{cxdx}^{kxlx} - t_{ix}^{cx} t_{jx}^{dx} t_{kx}^{bx} v_{cxdx}^{axkx} P(axbx) + t_{ix}^{cx} t_{jx}^{dx} t_{kx}^{ax} t_{lx}^{bx} v_{cxdx}^{kxlx} \\
& - \frac{1}{2} t_{jx}^{cx} t_{ky}^{cy} t_{ixkx}^{axbx} v_{cxcy}^{kxky} P(ixjx) - t_{lx}^{cx} t_{ixkx}^{axbx} v_{jxey}^{kxlx} P(ixjx) - t_{kx}^{dx} t_{ixjx}^{axcx} v_{cxdx}^{kxbx} P(axbx) \\
& - t_{kx}^{bx} t_{lx}^{dx} t_{ixjx}^{axcx} v_{cxdx}^{kxlx} P(axbx) - t_{jx}^{cx} t_{lx}^{dx} t_{ixkx}^{axbx} v_{cxdx}^{kxlx} P(ixjx) + f_{cx}^{bx} t_{ixjx}^{axcx} P(axbx) - f_{jx}^{kx} t_{ixkx}^{axbx} P(ixjx)
\end{aligned}$$

$$-f_{cx}^{kx} t_{kx}^{bx} t_{ixjx}^{axcx} P(axbx) - f_{cx}^{kx} t_{jx}^{cx} t_{ixkx}^{axbx} P(ixjx), \quad (\text{B-4})$$

y para  $T_2^{\beta\beta}$ :

$$\begin{aligned}
0 = & v_{cy}^{ayby} - \frac{1}{2} t_{kylly}^{ayby} v_{cyjy}^{kylly} + \frac{1}{4} t_{iykx}^{aycx} t_{jylx}^{bydx} v_{cxdx}^{kxlx} P(ayby) + \frac{1}{4} t_{iykx}^{aycx} v_{jycx}^{bykx} P(ayby) P(iyjy) \\
& - \frac{1}{4} t_{iyky}^{ayby} t_{jyky}^{cycx} v_{cxcy}^{kxky} P(ayby) P(iyjy) - t_{jyky}^{aycy} t_{ilyy}^{bydy} v_{cydy}^{kylly} P(ayby) P(iyjy) - \frac{1}{4} t_{iyky}^{ayby} t_{jyky}^{cycx} v_{cxcy}^{kxky} P(ayby) \\
& + t_{iyky}^{aycy} v_{cyjy}^{kyby} P(ayby) P(iyjy) - \frac{1}{2} t_{iyjy}^{aycy} t_{kylly}^{bydy} v_{cydy}^{kylly} P(ayby) - \frac{1}{2} t_{jylly}^{cydy} t_{iyky}^{ayby} v_{cydy}^{kylly} P(iyjy) \\
& + \frac{1}{2} t_{iyjy}^{cydy} v_{cydy}^{ayby} + \frac{1}{4} t_{iyjy}^{cydy} t_{kylly}^{ayby} v_{cydy}^{kylly} - \frac{1}{4} t_{jyky}^{cycx} t_{iyky}^{ayby} v_{cxcy}^{kxky} P(iyjy) \\
& - t_{ky}^{ay} v_{cyjy}^{kyby} P(ayby) - \frac{1}{4} t_{kx}^{cx} t_{iyky}^{ayby} v_{jycx}^{kykx} P(ayby) P(iyjy) - t_{ly}^{by} t_{iyky}^{aycy} v_{cyjy}^{kylly} P(ayby) P(iyjy) \\
& - \frac{1}{2} t_{ky}^{by} t_{iyjy}^{cydy} v_{cydy}^{ayky} P(ayby) + t_{ky}^{ay} t_{ly}^{by} v_{cyjy}^{kylly} + \frac{1}{2} t_{ky}^{ay} t_{ly}^{by} t_{iyjy}^{cydy} v_{cydy}^{kylly} \\
& - \frac{1}{2} t_{kx}^{cx} t_{iyky}^{ayby} v_{jycx}^{kykx} P(iyjy) + \frac{1}{2} t_{jy}^{cy} t_{iykx}^{aycx} v_{cxcy}^{kxby} P(ayby) - \frac{1}{2} t_{kx}^{cx} t_{jy}^{cy} t_{iyky}^{ayby} v_{cxcy}^{kxky} P(ayby) \\
& + t_{iy}^{cy} v_{cyjy}^{ayby} P(iyjy) + \frac{1}{2} t_{jy}^{cy} t_{kylly}^{ayby} v_{icyy}^{kylly} P(iyjy) + t_{jy}^{dy} t_{iyky}^{aycy} v_{cydy}^{kyby} P(ayby) P(iyjy) \\
& + \frac{1}{4} t_{jy}^{cy} t_{iykx}^{aycx} v_{cycx}^{bykx} P(ayby) P(iyjy) - t_{iy}^{cy} t_{ky}^{ay} v_{cyjy}^{kyby} P(ayby) P(iyjy) - t_{jy}^{dy} t_{ly}^{by} t_{iyky}^{aycy} v_{cydy}^{kylly} P(ayby) P(iyjy) \\
& - \frac{1}{4} t_{jy}^{cy} t_{kx}^{cx} t_{iyky}^{ayby} v_{cxcy}^{kxky} P(ayby) P(iyjy) + t_{jy}^{cy} t_{ky}^{ay} t_{ly}^{by} v_{icyy}^{kylly} P(iyjy) + t_{iy}^{cy} t_{jy}^{dy} v_{cydy}^{ayby} \\
& + \frac{1}{2} t_{iy}^{cy} t_{jy}^{dy} t_{kylly}^{ayby} v_{cydy}^{kylly} - t_{iy}^{cy} t_{jy}^{dy} t_{ky}^{ay} v_{cydy}^{ayky} P(ayby) + t_{iy}^{cy} t_{jy}^{dy} t_{ky}^{ay} t_{ly}^{by} v_{cydy}^{kylly} \\
& + \frac{1}{2} t_{kx}^{cx} t_{jy}^{cy} t_{iyky}^{ayay} v_{cxcy}^{kxky} P(iyjy) - t_{ly}^{cy} t_{iyky}^{ayby} v_{jycy}^{kylly} P(iyjy) - t_{ky}^{dy} t_{iyjy}^{aycy} v_{cydy}^{kyby} P(ayby) \\
& - t_{ly}^{dy} t_{ky}^{by} t_{iyjy}^{aycy} v_{cydy}^{kylly} P(ayby) - t_{jy}^{cy} t_{ly}^{by} t_{iyky}^{ayby} v_{cydy}^{kylly} P(iyjy) + f_{cy}^{by} t_{iyjy}^{aycy} P(ayby) - f_{jy}^{ky} t_{iyky}^{ayby} P(iyjy) \\
& - f_{cy}^{ky} t_{ky}^{by} t_{iyjy}^{aycy} P(ayby) - f_{cy}^{ky} t_{jy}^{cy} t_{iyky}^{ayby} P(iyjy) \quad (\text{B-5})
\end{aligned}$$

y las ecuaciones de las amplitudes de excitaciones dobles inter-especie,  $T_2^{\alpha\beta}$ :

$$\begin{aligned}
0 = & v_{ixjy}^{axy} + \frac{1}{2}t_{jyky}^{bycy}v_{ixcy}^{akxy} + \frac{1}{2}t_{jyky}^{bycy}v_{ixcy}^{akxy} + \frac{1}{2}t_{jyky}^{bycy}v_{ixcy}^{akxy} - \frac{1}{4}t_{kyix}^{bycy}v_{cxjy}^{akxy} + \frac{1}{4}t_{kxky}^{axy}v_{ixjy}^{kxky} - \frac{1}{4}t_{kxjy}^{axy}v_{ixcy}^{kxby} + \frac{1}{8}t_{ixkx}^{axcx}t_{jyky}^{bycy}v_{cycx}^{kykx} \\
& + \frac{1}{4}t_{ixky}^{axy}t_{jyly}^{bydy}v_{cydy}^{kyly} - \frac{1}{8}t_{ixkx}^{axcx}t_{kyjy}^{bycy}v_{cycx}^{kykx} + \frac{1}{2}t_{ixky}^{axy}v_{jycy}^{byky} + \frac{1}{2}t_{ixky}^{axy}t_{jyly}^{bydy}v_{cydy}^{kyly} + \frac{1}{8}t_{ixky}^{axy}t_{jyky}^{bycy}v_{cycx}^{kykx} \\
& + \frac{1}{8}t_{ixkx}^{axcx}t_{jyky}^{bycy}v_{cxcy}^{kxky} + \frac{1}{2}t_{ixkx}^{axcx}v_{jycx}^{bykx} + \frac{1}{2}t_{ixkx}^{axcx}t_{jylx}^{bydx}v_{cxdx}^{kxlx} + \frac{1}{2}t_{ixkx}^{axcx}t_{jyky}^{bycy}v_{cycx}^{kykx} + \frac{1}{4}t_{ixlx}^{axdx}t_{jyky}^{bycy}v_{cxdx}^{kxlx} \\
& + \frac{1}{4}t_{jyly}^{bydy}t_{ixky}^{axy}v_{cydy}^{kyly} + \frac{1}{4}t_{jyky}^{bycy}t_{ixlx}^{axdx}v_{cxdx}^{kxlx} + \frac{1}{8}t_{jyky}^{bycy}t_{ixkx}^{axcx}v_{cycx}^{kykx} + \frac{1}{4}t_{ixjy}^{cxcy}v_{cxcy}^{axy} - \frac{1}{8}t_{kyjy}^{bycy}t_{ixkx}^{axcx}v_{cxcy}^{kxky} \\
& - \frac{1}{8}t_{jyky}^{bycy}t_{kxix}^{axcx}v_{cycx}^{kykx} + \frac{1}{2}t_{ly}^{by}t_{ixky}^{axy}v_{jycy}^{kyly} - \frac{1}{2}t_{ky}^{by}v_{ixjy}^{akxy} - \frac{1}{4}t_{jy}^{by}t_{kxky}^{axy}v_{ixcy}^{kxky} - \frac{1}{2}t_{ky}^{by}t_{ixkx}^{axcx}v_{jycx}^{kykx} \\
& - \frac{1}{4}t_{ky}^{by}t_{ixjy}^{cxcy}v_{cxcy}^{akxy} - \frac{1}{2}t_{kx}^{ax}v_{ixjy}^{kxby} - \frac{1}{2}t_{kx}^{ax}t_{jyky}^{bycy}v_{ixcy}^{kxky} + \frac{1}{2}t_{lx}^{ax}t_{jyky}^{bycy}v_{ixcx}^{kxlx} - \frac{1}{4}t_{ky}^{by}t_{ixkx}^{axcx}v_{jycx}^{kykx} \\
& - \frac{1}{4}t_{kx}^{ax}t_{ixjy}^{cxcy}v_{cxcy}^{kxby} + \frac{1}{2}t_{kx}^{ax}t_{ky}^{by}v_{ixjy}^{kxky} - \frac{1}{4}t_{kx}^{ax}t_{ix}^{by}t_{jyky}^{bycy}v_{cxcy}^{kxky} + \frac{1}{2}t_{jy}^{cy}v_{ixcy}^{axy} - \frac{1}{4}t_{ky}^{by}t_{ixjy}^{cxcy}v_{cxcy}^{akxy} \\
& - \frac{1}{4}t_{jy}^{by}t_{kxky}^{axy}v_{ixcy}^{kxky} + \frac{1}{2}t_{jy}^{dy}t_{ixky}^{axy}v_{cydy}^{kyby} + \frac{1}{2}t_{jy}^{cy}t_{ixkx}^{axcx}v_{cxcy}^{kxby} - \frac{1}{2}t_{jy}^{dy}t_{ly}^{by}t_{ixky}^{axy}v_{cydy}^{kyly} - \frac{1}{2}t_{jy}^{cy}t_{ky}^{by}v_{ixcy}^{akxy} \\
& - \frac{1}{2}t_{jy}^{cy}t_{ky}^{by}t_{ixkx}^{axcx}v_{cxcy}^{kxky} - \frac{1}{2}t_{jy}^{cy}t_{kx}^{ax}v_{ixcy}^{kxby} - \frac{1}{4}t_{jy}^{cy}t_{ky}^{by}t_{ixkx}^{axcx}v_{cxcy}^{kxky} - \frac{1}{2}t_{kx}^{ax}t_{jy}^{by}t_{ky}^{by}v_{ixcy}^{kxky} - \frac{1}{4}t_{ky}^{by}t_{ixjy}^{cxcy}v_{cxcy}^{akxy} \\
& - \frac{1}{4}t_{jy}^{by}t_{kxky}^{axy}v_{ixcy}^{kxky} - \frac{1}{2}t_{ly}^{cy}t_{ixky}^{axy}v_{jycy}^{kyly} - \frac{1}{2}t_{ky}^{dy}t_{jyix}^{cxcy}v_{cydy}^{kyby} + \frac{1}{2}t_{ly}^{dy}t_{ix}^{ax}t_{jyky}^{bycy}v_{cydy}^{kyly} + \frac{1}{4}t_{ky}^{cy}t_{jy}^{by}t_{ixkx}^{axcx}v_{cxcy}^{kxky} \\
& - \frac{1}{2}t_{ly}^{by}t_{jy}^{dy}t_{ixky}^{axy}v_{cydy}^{kyly} + \frac{1}{2}t_{ix}^{cx}v_{cxjy}^{axy} + \frac{1}{2}t_{ix}^{dx}t_{jyky}^{bycy}v_{cxdx}^{kxax} + \frac{1}{2}t_{ix}^{cx}t_{jyky}^{bycy}v_{cxcy}^{akxy} - \frac{1}{4}t_{ky}^{by}t_{ixkx}^{axcx}v_{jycx}^{kykx} \\
& - \frac{1}{4}t_{ix}^{cx}t_{kxjy}^{cxcy}v_{cxcy}^{kxby} - \frac{1}{2}t_{ix}^{cx}t_{ky}^{by}v_{cxjy}^{akxy} + \frac{1}{4}t_{ix}^{cx}t_{ky}^{by}t_{kxjy}^{cxcy}v_{cxcy}^{kxky} - \frac{1}{2}t_{ix}^{cx}t_{kx}^{ax}v_{jycx}^{bykx} - \frac{1}{2}t_{ix}^{cx}t_{kx}^{ax}t_{jylx}^{bydx}v_{cxdx}^{kxlx} \\
& + \frac{1}{2}t_{ix}^{ax}t_{kx}^{by}t_{jyky}^{bycy}v_{cxcy}^{kxky} - \frac{1}{2}t_{ix}^{ax}t_{ky}^{by}t_{kx}^{ax}v_{jycx}^{kykx} + \frac{1}{2}t_{ix}^{cx}t_{jy}^{cy}v_{cxcy}^{axy} + \frac{1}{4}t_{ix}^{ax}t_{kx}^{by}t_{jyky}^{bycy}v_{cxcy}^{kxky} - \frac{1}{2}t_{ix}^{cx}t_{ky}^{by}t_{jy}^{cy}v_{cxcy}^{akxy} \\
& - \frac{1}{2}t_{ix}^{cx}t_{kx}^{ax}t_{jy}^{cy}v_{cxcy}^{kxby} + \frac{1}{2}t_{kx}^{ax}t_{ky}^{by}t_{ix}^{cy}t_{jy}^{cy}v_{cxcy}^{kxky} + \frac{1}{4}t_{ix}^{cx}t_{ky}^{by}t_{kxjy}^{cxcy}v_{cxcy}^{kxky} - \frac{1}{2}t_{kx}^{dx}t_{ixjy}^{cxcy}v_{cxdx}^{kxax} - \frac{1}{2}t_{lx}^{ax}t_{kxjy}^{cxcy}v_{ixcx}^{kxlx} \\
& - \frac{1}{4}t_{ky}^{by}t_{ixkx}^{axcx}v_{jycx}^{kykx} - \frac{1}{4}t_{ix}^{cx}t_{kxjy}^{cxcy}v_{cxcy}^{kxby} + \frac{1}{4}t_{ix}^{cx}t_{ky}^{by}t_{kxjy}^{cxcy}v_{cxcy}^{kxky} + \frac{1}{2}t_{kx}^{ax}t_{ix}^{by}t_{jylx}^{bydx}v_{cxdx}^{kxlx} + \frac{1}{2}t_{jy}^{by}t_{kx}^{ax}t_{ixlx}^{axdx}v_{cxdx}^{kxlx} \\
& - \frac{1}{4}t_{kx}^{ax}t_{ix}^{by}t_{jyky}^{bycy}v_{cxcy}^{kxky} + \frac{1}{2}f_{cy}^{by}t_{ixjy}^{axy} - \frac{1}{2}f_{jy}^{ky}t_{ixky}^{axy} + \frac{1}{2}f_{cy}^{ky}t_{ix}^{ax}t_{jyky}^{bycy} + \frac{1}{2}f_{cy}^{ky}t_{jy}^{by}t_{ixky}^{axy} + \frac{1}{2}f_{cx}^{ax}t_{ixjy}^{cxcy} \\
& - \frac{1}{2}f_{ix}^{kx}t_{kxjy}^{cxcy} + \frac{1}{2}f_{cx}^{kx}t_{ix}^{ax}t_{jyky}^{bycy} + \frac{1}{2}f_{cx}^{kx}t_{jy}^{by}t_{ixkx}^{axcx}
\end{aligned} \tag{B-6}$$

# C. Ecuaciones intermedias para las amplitudes de APMO/CCSD y operadores multicomponente de excitación efectivos para dos y tres partículas

Ecuaciones intermedias  $\mathcal{F}$  y  $\mathcal{W}$  para las amplitudes:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{ac}^{\alpha} &= (1 - \delta_{ac}) f_{ac}^{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{k^{\alpha}} f_{kc}^{\alpha} t_{k^{\alpha}}^{a^{\alpha}} + \sum_{k^{\alpha} d^{\alpha}} t_{k^{\alpha}}^{d^{\alpha}} \langle ka || dc \rangle^{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{k^{\alpha} l^{\alpha} d^{\alpha}} \tilde{\tau}_{k^{\alpha} l^{\alpha}}^{a^{\alpha} d^{\alpha}} \langle kl || cd \rangle^{\alpha} \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{k^{\beta} c^{\beta}} t_{k^{\beta}}^{c^{\beta}} \langle a^{\alpha} k^{\beta} | c^{\alpha} c^{\beta} \rangle - \frac{1}{4} \sum_{k^{\alpha} k^{\beta} c^{\beta}} \tilde{\tau}_{k^{\alpha} k^{\beta}}^{a^{\alpha} c^{\beta}} \langle k^{\alpha} k^{\beta} | c^{\alpha} c^{\beta} \rangle \end{aligned} \quad (C-1)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{ac}^{\beta} &= (1 - \delta_{ac}) f_{ac}^{\beta} - \frac{1}{2} \sum_{k^{\beta}} f_{kc}^{\beta} t_{k^{\beta}}^{a^{\beta}} + \sum_{k^{\beta} d^{\beta}} t_{k^{\beta}}^{d^{\beta}} \langle ka || dc \rangle^{\beta} - \frac{1}{2} \sum_{k^{\beta} l^{\beta} d^{\beta}} \tilde{\tau}_{k^{\beta} l^{\beta}}^{a^{\beta} d^{\beta}} \langle kl || cd \rangle^{\beta} \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{k^{\alpha} c^{\alpha}} t_{k^{\alpha}}^{c^{\alpha}} \langle a^{\beta} k^{\alpha} | c^{\beta} c^{\alpha} \rangle - \frac{1}{4} \sum_{k^{\beta} k^{\alpha} c^{\alpha}} \tilde{\tau}_{k^{\beta} k^{\alpha}}^{a^{\beta} c^{\alpha}} \langle k^{\beta} k^{\alpha} | c^{\beta} c^{\alpha} \rangle \end{aligned} \quad (C-2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{ki}^{\alpha} &= (1 - \delta_{ki}) f_{ki}^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{c^{\alpha}} f_{kc}^{\alpha} t_{i^{\alpha}}^{c^{\alpha}} + \sum_{c^{\alpha} l^{\alpha}} t_{l^{\alpha}}^{c^{\alpha}} \langle kl || ic \rangle^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{c^{\alpha} l^{\alpha} d^{\alpha}} \tilde{\tau}_{i^{\alpha} l^{\alpha}}^{c^{\alpha} d^{\alpha}} \langle kl || cd \rangle^{\alpha} \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{k^{\beta} c^{\beta}} t_{k^{\beta}}^{c^{\beta}} \langle k^{\alpha} k^{\beta} | i^{\alpha} c^{\beta} \rangle + \frac{1}{4} \sum_{k^{\beta} c^{\beta} c^{\alpha}} \tilde{\tau}_{i^{\alpha} k^{\beta}}^{c^{\alpha} c^{\beta}} \langle k^{\alpha} k^{\beta} | c^{\alpha} c^{\beta} \rangle \end{aligned} \quad (C-3)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{ki}^{\beta} &= (1 - \delta_{ki}) f_{ki}^{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{c^{\beta}} f_{kc}^{\beta} t_{i^{\beta}}^{c^{\beta}} + \sum_{c^{\beta} l^{\beta}} t_{l^{\beta}}^{c^{\beta}} \langle kl || ic \rangle^{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{c^{\beta} l^{\beta} d^{\beta}} \tilde{\tau}_{i^{\beta} l^{\beta}}^{c^{\beta} d^{\beta}} \langle kl || cd \rangle^{\beta} \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{k^{\alpha} c^{\alpha}} t_{k^{\alpha}}^{c^{\alpha}} \langle k^{\beta} k^{\alpha} | i^{\beta} c^{\alpha} \rangle + \frac{1}{4} \sum_{k^{\alpha} c^{\alpha} c^{\beta}} \tilde{\tau}_{i^{\beta} k^{\alpha}}^{c^{\beta} c^{\alpha}} \langle k^{\beta} k^{\alpha} | c^{\beta} c^{\alpha} \rangle \end{aligned} \quad (C-4)$$

$$\mathcal{F}_{kc}^{\alpha} = f_{kc}^{\alpha} + \sum_{d^{\alpha} l^{\alpha}} t_{l^{\alpha}}^{d^{\alpha}} \langle kl || cd \rangle^{\alpha} + \frac{1}{4} \sum_{k^{\beta} c^{\beta}} t_{k^{\beta}}^{c^{\beta}} \langle k^{\beta} k^{\alpha} | c^{\beta} c^{\alpha} \rangle \quad (C-5)$$

$$\mathcal{F}_{kc}^{\beta} = f_{kc}^{\beta} + \sum_{d^{\beta} l^{\beta}} t_{l^{\beta}}^{d^{\beta}} \langle kl || cd \rangle^{\beta} + \frac{1}{4} \sum_{k^{\alpha} c^{\alpha}} t_{k^{\alpha}}^{c^{\alpha}} \langle k^{\alpha} k^{\beta} | c^{\alpha} c^{\beta} \rangle \quad (C-6)$$

$$\mathcal{F}_{kc}^{\alpha\beta\alpha} = \sum_{c^{\alpha}} \langle ka || ic \rangle^{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{c^{\alpha}} \langle a^{\beta} k^{\alpha} | i^{\beta} c^{\alpha} \rangle - \frac{1}{4} \sum_{c^{\alpha} c^{\beta}} t_{i^{\beta}}^{c^{\beta}} \langle a^{\beta} k^{\alpha} | c^{\beta} c^{\alpha} \rangle + \frac{1}{4} \sum_{k^{\beta} c^{\alpha}} t_{k^{\beta}}^{a^{\beta}} \langle k^{\beta} k^{\alpha} | i^{\beta} c^{\alpha} \rangle$$

$$-\frac{1}{4} \sum_{k^\beta c^\alpha c^\beta} t_{i^\beta k^\beta}^{a^\beta c^\beta} \langle k^\beta k^\alpha | c^\beta c^\alpha \rangle - \frac{1}{8} \sum_{k^\beta c^\alpha c^\beta} t_{i^\alpha k^\beta}^{a^\alpha c^\beta} \langle k^\alpha k^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle + \frac{1}{4} \sum_{k^\beta c^\alpha c^\beta} t_{k^\beta i^\beta}^{a^\beta c^\beta} \langle k^\beta k^\alpha | c^\beta c^\alpha \rangle \quad (C-7)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{kc}^{\beta\alpha\beta} &= \sum_{c^\beta} \langle ka || ic \rangle^\beta - \frac{1}{2} \sum_{c^\beta} \langle a^\alpha k^\beta | i^\alpha c^\beta \rangle - \frac{1}{4} \sum_{c^\beta c^\alpha} t_{i^\alpha c^\alpha}^{c^\alpha} \langle a^\alpha k^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle + \frac{1}{4} \sum_{k^\alpha c^\beta} t_{k^\alpha}^{a^\alpha} \langle k^\alpha k^\beta | i^\alpha c^\beta \rangle \\ &\quad - \frac{1}{4} \sum_{k^\alpha c^\beta c^\alpha} t_{i^\alpha k^\alpha}^{a^\alpha c^\alpha} \langle k^\alpha k^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle - \frac{1}{8} \sum_{k^\alpha c^\beta c^\alpha} t_{i^\beta k^\alpha}^{a^\beta c^\alpha} \langle k^\beta k^\alpha | c^\beta c^\alpha \rangle + \frac{1}{4} \sum_{k^\alpha c^\beta c^\alpha} t_{k^\alpha}^{a^\alpha} t_{i^\alpha}^{c^\alpha} \langle k^\alpha k^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle \end{aligned} \quad (C-8)$$

$$\mathcal{F}_{k^\beta c^\beta}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} f_{kc}^\beta + \frac{1}{2} \sum_{d^\beta l^\beta} t_{l^\beta}^{d^\beta} \langle kl || cd \rangle^\beta + \frac{1}{8} \sum_{c^\alpha k^\alpha} t_{k^\alpha}^{c^\alpha} \langle k^\alpha k^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle \quad (C-9)$$

$$\mathcal{F}_{k^\alpha c^\alpha}^{\beta\alpha} = \frac{1}{2} f_{kc}^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{d^\alpha l^\alpha} t_{l^\alpha}^{d^\alpha} \langle kl || cd \rangle^\alpha + \frac{1}{8} \sum_{c^\beta k^\beta} t_{k^\beta}^{c^\beta} \langle k^\beta k^\alpha | c^\beta c^\alpha \rangle \quad (C-10)$$

$$\mathcal{F}_{k^\alpha k^\beta}^{\alpha\beta\alpha} = \frac{1}{4} \sum_{k^\alpha} \langle k^\alpha k^\beta | i^\alpha c^\beta \rangle \quad (C-11)$$

$$\mathcal{F}_{k^\beta k^\alpha}^{\beta\alpha\beta} = \frac{1}{4} \sum_{k^\beta} \langle k^\beta k^\alpha | i^\beta c^\alpha \rangle \quad (C-12)$$

$$\mathcal{F}_{c^\alpha c^\beta}^{\alpha\beta\alpha} = \frac{1}{4} \sum_{a^\alpha} \langle a^\alpha k^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle \quad (C-13)$$

$$\mathcal{F}_{c^\beta c^\alpha}^{\beta\alpha\beta} = \frac{1}{4} \sum_{a^\beta} \langle a^\beta k^\alpha | c^\beta c^\alpha \rangle \quad (C-14)$$

$$\mathcal{W}_{klij}^\alpha = \langle kl || ij \rangle^\alpha + P_{ij} \sum_{c^\alpha} t_{j^\alpha}^{c^\alpha} \langle kl || ic \rangle^\alpha + \frac{1}{4} \sum_{c^\alpha d^\alpha} \tau_{i^\alpha j^\alpha}^{c^\alpha d^\alpha} \langle kl || cd \rangle^\alpha \quad (C-15)$$

$$\mathcal{W}_{klij}^\beta = \langle kl || ij \rangle^\beta + P_{ij} \sum_{c^\beta} t_{j^\beta}^{c^\beta} \langle kl || ic \rangle^\beta + \frac{1}{4} \sum_{c^\beta d^\beta} \tau_{i^\beta j^\beta}^{c^\beta d^\beta} \langle kl || cd \rangle^\beta \quad (C-16)$$

$$\mathcal{W}_{abcd}^\alpha = \langle ab || cd \rangle^\alpha - P_{ab} \sum_{k^\alpha} t_{k^\alpha}^{b^\alpha} \langle ak || cd \rangle^\alpha + \frac{1}{4} \sum_{k^\alpha l^\alpha} \tau_{k^\alpha l^\alpha}^{a^\alpha b^\alpha} \langle kl || cd \rangle^\alpha \quad (C-17)$$

$$\mathcal{W}_{abcd}^\beta = \langle ab || cd \rangle^\beta - P_{ab} \sum_{k^\beta} t_{k^\beta}^{b^\beta} \langle ak || cd \rangle^\beta + \frac{1}{4} \sum_{k^\beta l^\beta} \tau_{k^\beta l^\beta}^{a^\beta b^\beta} \langle kl || cd \rangle^\beta \quad (C-18)$$

$$\mathcal{W}_{kbcj}^\alpha = \langle kb || cj \rangle^\alpha + \sum_{d^\alpha} t_{j^\alpha}^{d^\alpha} \langle kb || cd \rangle^\alpha - \sum_{l^\alpha} t_{l^\alpha}^{b^\alpha} \langle kl || cj \rangle^\alpha - \sum_{l^\alpha d^\alpha} \left( \frac{1}{2} t_{j^\alpha l^\alpha}^{d^\alpha b^\alpha} + t_{j^\alpha}^{d^\alpha} t_{l^\alpha}^{b^\alpha} \right) \langle kl || cd \rangle^\alpha \quad (C-19)$$

$$\mathcal{W}_{kbcj}^\beta = \langle kb || cj \rangle^\beta + \sum_{d^\beta} t_{j^\beta}^{d^\beta} \langle kb || cd \rangle^\beta - \sum_{l^\beta} t_{l^\beta}^{b^\beta} \langle kl || cj \rangle^\beta - \sum_{l^\beta d^\beta} \left( \frac{1}{2} t_{j^\beta l^\beta}^{d^\beta b^\beta} + t_{j^\beta}^{d^\beta} t_{l^\beta}^{b^\beta} \right) \langle kl || cd \rangle^\beta \quad (C-20)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{k^\alpha k^\beta c^\alpha c^\beta} &= \frac{1}{2} \langle b^\alpha k^\beta | j^\alpha c^\beta \rangle - \frac{3}{4} \left\{ t_{k^\alpha}^{b^\alpha} \langle k^\alpha k^\beta | j^\alpha c^\beta \rangle - t_{j^\alpha}^{c^\alpha} \langle b^\alpha k^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle \right\} \\ &\quad - \left\{ \frac{1}{2} t_{j^\alpha k^\alpha}^{c^\alpha b^\alpha} + t_{j^\alpha}^{c^\alpha} t_{k^\alpha}^{b^\alpha} \right\} \langle k^\beta k^\alpha | c^\beta c^\alpha \rangle + \frac{1}{4} t_{j^\alpha l^\beta}^{b^\alpha d^\beta} \langle kl || cd \rangle^\beta \end{aligned} \quad (C-21)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{k\beta k^\alpha c^\beta c^\alpha} &= \frac{1}{2} \langle b^\beta k^\alpha | j^\beta c^\alpha \rangle - \frac{3}{4} \left\{ t_{k\beta}^{b^\beta} \langle k^\beta k^\alpha | j^\beta c^\alpha \rangle - t_{j^\beta}^{c^\beta} \langle b^\beta k^\alpha | c^\beta c^\alpha \rangle \right\} \\ &\quad - \left\{ \frac{1}{2} t_{j^\beta k\beta}^{c^\beta b^\beta} + t_{j^\beta}^{c^\beta} t_{k\beta}^{b^\beta} \right\} \langle k^\alpha k^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle + \frac{1}{4} t_{j^\beta i^\alpha}^{b^\beta d^\alpha} \langle kl || cd \rangle^\alpha \end{aligned} \quad (C-22)$$

$$\mathcal{W}_{bkb}^\beta = \langle a^\alpha k^\beta | i^\alpha j^\beta \rangle + \frac{1}{2} t_{i^\alpha k^\alpha}^{a^\alpha c^\alpha} \langle k^\beta k^\alpha | j^\beta c^\alpha \rangle + \frac{1}{2} t_{j^\beta}^{c^\beta} \langle a^\alpha k^\beta | i^\alpha c^\beta \rangle \quad (C-23)$$

$$\mathcal{W}_{cjb}^\beta = \langle a^\alpha b^\beta | i^\alpha c^\beta \rangle + \frac{1}{2} t_{i^\alpha k^\alpha}^{a^\alpha c^\alpha} \langle k^\alpha b^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle - \frac{1}{2} t_{k\beta}^{b^\beta} \langle a^\alpha k^\beta | i^\alpha c^\beta \rangle \quad (C-24)$$

$$\mathcal{W}_{aka}^\alpha = \langle k^\alpha b^\beta | i^\alpha j^\beta \rangle + \frac{1}{2} t_{j^\beta i^\beta}^{b^\beta d^\beta} \langle k^\alpha k^\beta | i^\alpha c^\beta \rangle + \frac{1}{2} t_{i^\alpha}^{c^\alpha} \langle b^\beta k^\alpha | j^\beta c^\alpha \rangle \quad (C-25)$$

$$\mathcal{W}_{cia}^\alpha = \langle a^\alpha b^\beta | c^\alpha j^\beta \rangle + \frac{1}{2} t_{j^\beta i^\beta}^{b^\beta d^\beta} \langle a^\alpha k^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle + \frac{1}{2} t_{k^\alpha}^{a^\alpha} \langle b^\beta k^\alpha | j^\beta c^\alpha \rangle \quad (C-26)$$

$$\mathcal{F}_{kacd}^\alpha = f_{ac}^\alpha - t_{k^\alpha}^{a^\alpha} \langle ka || cd \rangle^\alpha \quad (C-27)$$

$$\mathcal{F}_{klic}^\alpha = f_{ki}^\alpha - t_{j^\alpha}^{c^\alpha} \langle kl || ic \rangle^\alpha \quad (C-28)$$

$$\mathcal{F}_{kbcd}^\beta = f_{bc}^\beta - t_{k\beta}^{d^\beta} \langle kb || cd \rangle^\beta \quad (C-29)$$

$$\mathcal{F}_{kljc}^\beta = f_{kj}^\beta - t_{i^\beta}^{c^\beta} \langle kl || jc \rangle^\beta \quad (C-30)$$

$$\mathcal{W}_{akic}^\alpha = \langle ak || ic \rangle^\alpha + \frac{1}{8} t_{i^\alpha k^\beta}^{a^\alpha c^\beta} \langle k^\beta k^\alpha | c^\beta c^\alpha \rangle + f_{kc}^\alpha t_{i^\alpha}^{a^\alpha} + t_{i^\alpha}^{a^\alpha} \langle kl || ic \rangle^\alpha + t_{i^\alpha}^{d^\alpha} \langle ka || cd \rangle^\alpha \quad (C-31)$$

$$\mathcal{W}_{bkjc}^\beta = \langle bk || jc \rangle^\beta + \frac{1}{8} t_{j^\beta k^\alpha}^{b^\beta c^\alpha} \langle k^\beta k^\alpha | c^\beta c^\alpha \rangle + f_{kc}^\beta t_{j^\beta}^{b^\beta} + t_{i^\beta}^{b^\beta} \langle kl || jc \rangle^\beta + t_{j^\beta}^{d^\beta} \langle kb || cd \rangle^\beta \quad (C-32)$$

$$\mathcal{W}_{adil}^\alpha = \left( t_{j^\beta k^\alpha}^{b^\beta c^\alpha} + t_{j^\beta}^{b^\beta} t_{k^\alpha}^{c^\alpha} \right) \langle kl || cd \rangle^\alpha \quad (C-33)$$

$$\mathcal{W}_{bdjl}^\beta = \left( t_{i^\alpha k^\beta}^{a^\alpha c^\beta} + t_{i^\alpha}^{a^\alpha} t_{k^\beta}^{c^\beta} \right) \langle kl || cd \rangle^\beta \quad (C-34)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{kkcc}^\beta &= \langle b^\beta k^\alpha | j^\beta c^\alpha \rangle + f_{kc}^\beta t_{j^\beta}^{b^\beta} - \frac{1}{2} t_{k\beta}^{b^\beta} \langle k^\beta k^\alpha | j^\beta c^\alpha \rangle + \frac{1}{2} t_{j^\beta}^{c^\beta} \langle k^\alpha b^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle \\ &\quad + \left( t_{j^\beta}^{b^\beta} t_{k\beta}^{c^\beta} + \frac{1}{2} t_{j^\beta k\beta}^{b^\beta c^\beta} - \frac{1}{4} t_{k\beta j^\beta}^{b^\beta c^\beta} \right) \langle k^\alpha k^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle \end{aligned} \quad (C-35)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{kkcc}^\alpha &= \langle a^\alpha k^\beta | i^\alpha c^\beta \rangle + f_{kc}^\beta t_{i^\alpha}^{a^\alpha} - \frac{1}{2} t_{k^\alpha}^{a^\alpha} \langle k^\alpha k^\beta | i^\alpha c^\beta \rangle + \frac{1}{2} t_{i^\alpha}^{c^\alpha} \langle a^\alpha k^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle \\ &\quad + \left( t_{i^\alpha}^{a^\alpha} t_{k^\alpha}^{c^\alpha} + \frac{1}{2} t_{i^\alpha k^\alpha}^{a^\alpha c^\alpha} - \frac{1}{4} t_{k^\alpha i^\alpha}^{a^\alpha c^\alpha} \right) \langle k^\alpha k^\beta | c^\alpha c^\beta \rangle \end{aligned} \quad (C-36)$$

Operadores de excitación efectivos para dos y tres partículas para APMO:

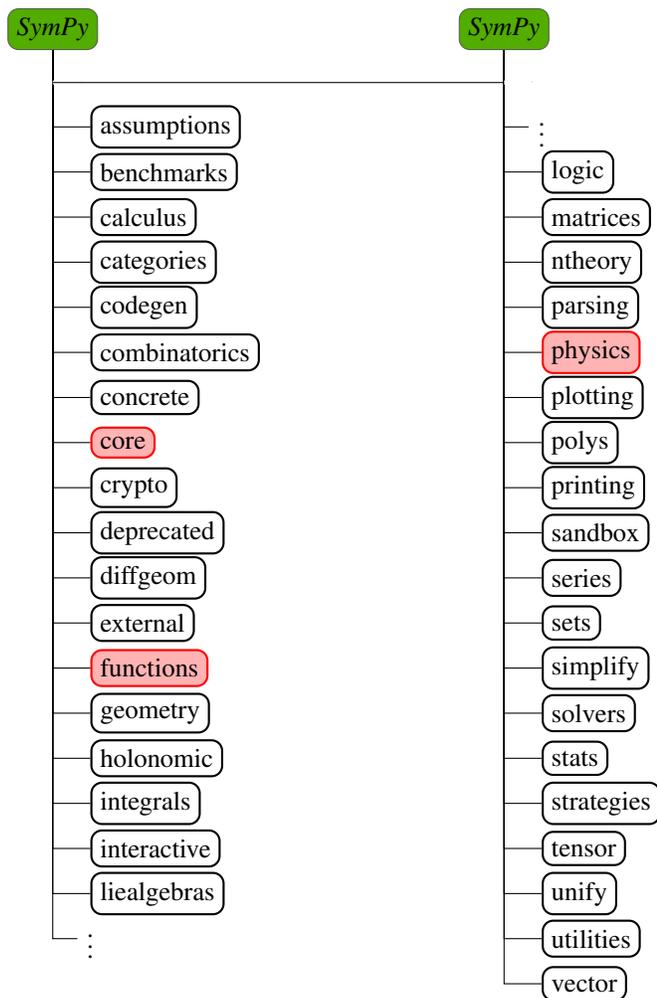
$$\tau_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a \quad (\text{C-37})$$

$$\tilde{\tau}_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} (t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \quad (\text{C-38})$$

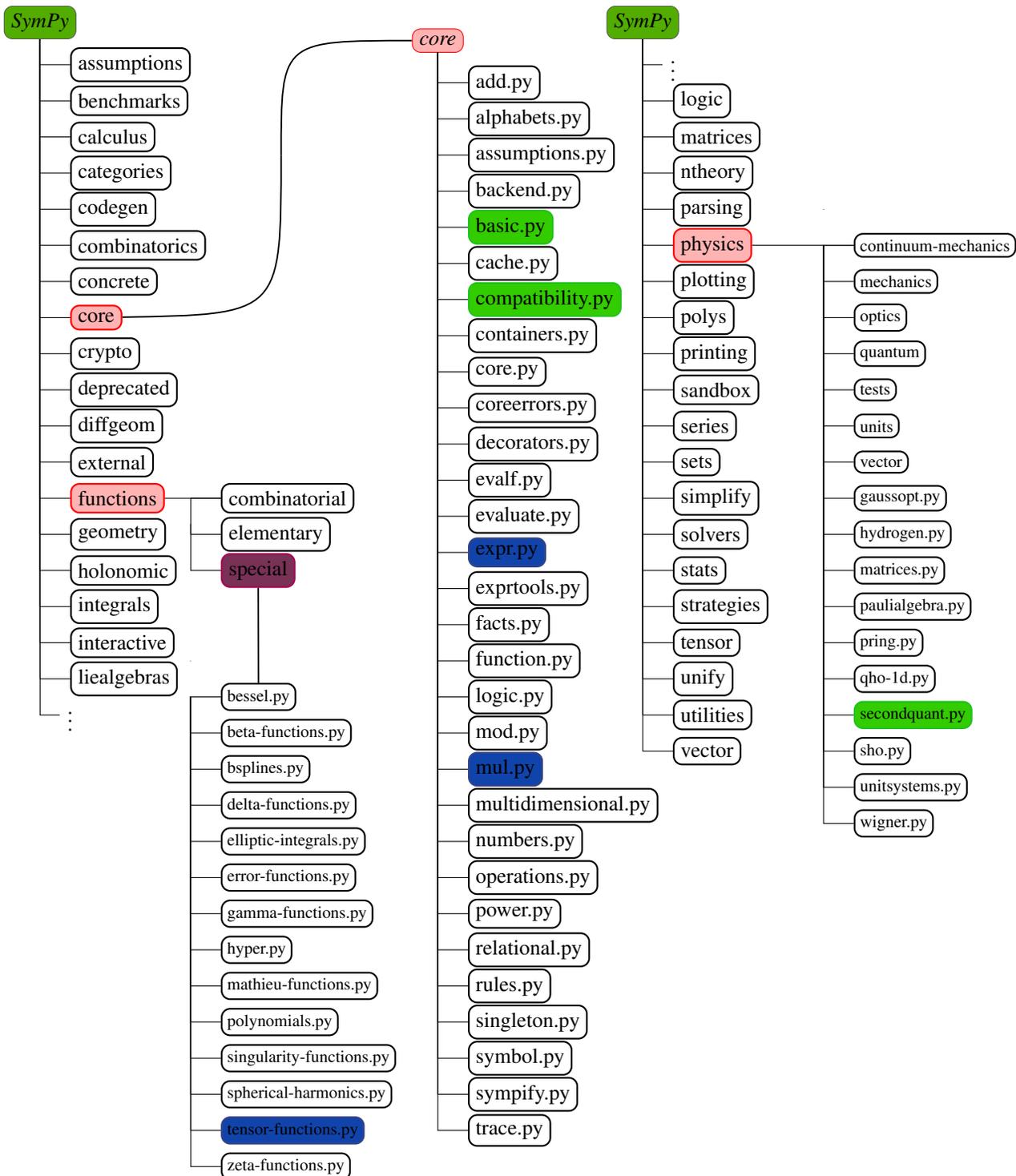
$$\tilde{\tau}_{ijk}^{abc} = t_i^a t_j^b t_k^c + \frac{1}{2} (t_i^a t_j^b t_k^c + t_j^b t_i^a t_k^c + t_k^c t_j^b t_i^a) \quad (\text{C-39})$$

$$\ddot{\tau}_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} - t_i^a t_j^b \quad (\text{C-40})$$

## D. Representación jerárquica de los módulos y los programas de la biblioteca SymPy



Módulos de la biblioteca *SymPy*. Los que fueron modificados para la extensión a multicomponente están coloreados de rojo.

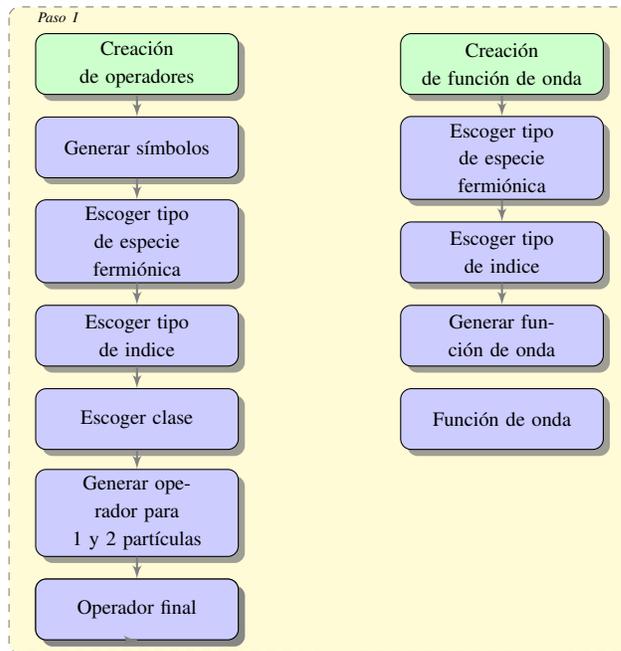


Esquema jerárquico completo de los programas que fueron modificados (azul) en cada uno de los tres módulos de la biblioteca *SymPy* (rojo).

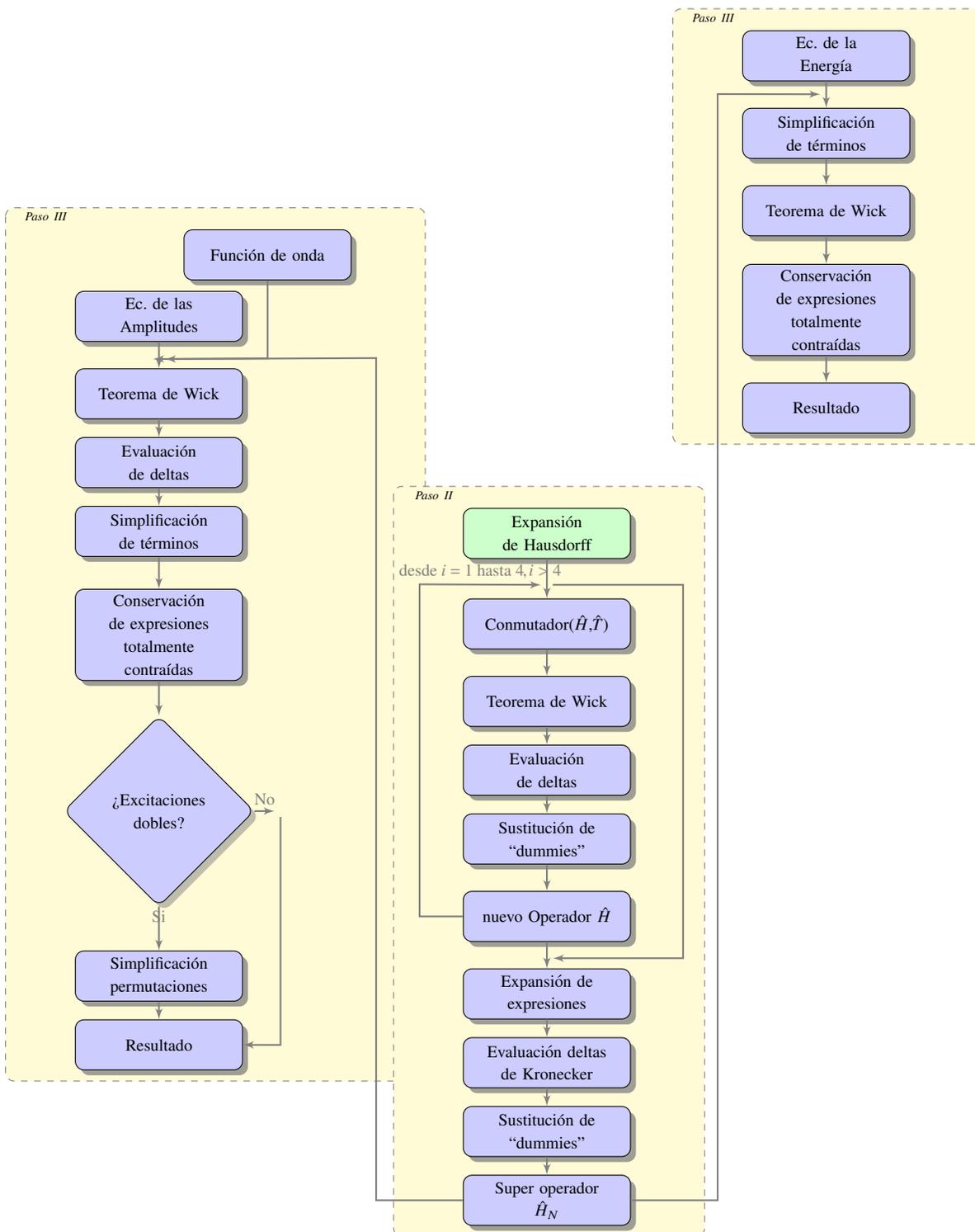
# E. Fragmentos del código principal de SymPyMaq conocido como secondquant-anyp.py

```
1 from __future__ import print_function, division
2 from collections import defaultdict
3 from sympy import (Add, Basic, cacheit, Dummy, Expr, Function, I,
4                   KroneckerDelta, Mul, Pow, S, sqrt, Symbol, sympify, Tuple,
5                   zeros)
6 from sympy.printing.str import StrPrinter
7 from sympy.core.compatibility import range
8 from sympy.utilities.iterables import has_dups
9 from sympy.utilities import default_sort_key
10 ...
11
12 class FermionicOperator(SqOperator):
13
14     @property
15     def is_fermi_spc_e(self):
16         return not self.args[0].assumptions0.get("fermi_spc_p")
17
18     @property
19     def is_fermi_spc_p(self):
20         return not self.args[0].assumptions0.get("fermi_spc_e")
21 ...
22 def substitute_dummies(expr, new_indices=False, pretty_indices={}, pretty_qindices={}):
23 ...
24     if new_indices:
25 ...
26         # indices dummies para APMO
27         letters_aboveq = pretty_qindices.get('above', "")
28         letters_belowq = pretty_qindices.get('below', "")
29         letters_generalq = pretty_qindices.get('general', "")
30         len_above = len(letters_above)
31         len_below = len(letters_below)
32         len_general = len(letters_general)
33         len_aboveq = len(letters_aboveq)
34         len_belowq = len(letters_belowq)
35         len_generalq = len(letters_generalq)
36 ...
37
38     for d in dummies:
39         assum = d.assumptions0
40         xx = str(d)
41         xx = xx[i] #se sabe si es mayuscula o minuscula.
42         if assum.get("above_fermi"):
43             if new_indices:
44                 if assum.get("fermi_spc_e"): #se diferencian de ser de una especie o de otra
45                     sym = _a(a)
46                     a += 1
47                 else:
48                     sym = _A(A)
49                     A += 1
50             l1 = aboves
51         elif assum.get("below_fermi"):
52             if new_indices:
53                 if assum.get("fermi_spc_e"):
54                     sym = _i(i)
55                     i += 1
56                 else:
57                     sym = _I(I)
58                     I += 1
59             l1 = belows
60         else:
61 ...
```

Fragmento de secondquant.py  
Código 8: Evaluación de términos “dummies” para especies cuánticas diferentes



**Figura E-1.:** Generador de operadores y funciones de onda.



**Figura E-2.:** Creación del operador  $\hat{H}_N$  y Cálculo de ecuaciones de la energía y de las amplitudes de APMO/CCSD.

A continuación se presenta el output correspondiente del `input` presentado en la sección 4-1:

```

1 =====
2 CC Energy:
3
4 - \frac{t^{ay_0}_{iy_0} t^{cx}_{kx}}{2} v^{iy_0kx}_{cxay_0} + fc^{iy_0}_{ay_0} t^{ay_0}_{iy_0} +
   \hookrightarrow f^{kx}_{cx} t^{cx}_{kx}
5
6 T1 \alpha:
7
8 \frac{t^{ay_0}_{iy_0} v^{axiy_0}_{ixay_0}}{2} + \frac{t^{ay_0}_{iy_0} t^{ax}_{kx}}{2} v^{iy_0kx}_{ixay_0}
   \hookrightarrow + \frac{t^{ay_0}_{iy_0} t^{cx}_{ix}}{2} v^{axiy_0}_{cxay_0} + \frac{t^{ay_0}_{iy_0} t^{ax}_{kx}}{2}
   \hookrightarrow t^{cx}_{ix} v^{iy_0kx}_{cxay_0} + f^{ax}_{cx} t^{cx}_{ix} - f^{kx}_{ix} t^{ax}_{kx} - f^{kx}_{cx}
   \hookrightarrow t^{cx}_{ix} t^{ax}_{kx}
9
10 T1 \beta:
11
12 \frac{t^{cx}_{kx} v^{aykx}_{iy_0cx}}{2} - \frac{t^{cx}_{kx} t^{ay}_{iy_0}}{2} v^{iy_0kx}_{iy_0cx} -
   \hookrightarrow \frac{t^{ay_0}_{iy_0} t^{cx}_{kx}}{2} v^{aykx}_{cxay_0} + \frac{t^{ay_0}_{iy_0} t^{ay}_{iy_0}}{2}
   \hookrightarrow t^{cx}_{kx} v^{iy_0kx}_{cxay_0} + fc^{ay}_{iy_0} + fc^{ay}_{ay_0} t^{ay_0}_{iy_0} - fc^{iy_0}_{iy_0}
   \hookrightarrow t^{ay}_{iy_0} - fc^{iy_0}_{ay_0} t^{ay_0}_{iy_0} t^{ay}_{iy_0} + f^{ay}_{iy_0}
13
14 T2 \alpha y \beta:
15
16 - \frac{t^{by}_{iy_0} v^{axiy_0}_{ixjy}}{2} + \frac{t^{ax}_{kx} v^{bykx}_{ixjy}}{2} - \frac{t^{ax}_{kx}}{2}
   \hookrightarrow t^{by}_{iy_0} v^{iy_0kx}_{ixjy} - \frac{t^{cx}_{ix} v^{axby}_{jycx}}{2} + \frac{t^{cx}_{ix}}{2}
   \hookrightarrow t^{by}_{iy_0} v^{axiy_0}_{jycx} - \frac{t^{cx}_{ix} t^{ax}_{kx}}{2} v^{bykx}_{jycx} +
   \hookrightarrow \frac{t^{ax}_{kx} t^{by}_{iy_0}}{2} t^{cx}_{ix} v^{iy_0kx}_{jycx} + \frac{t^{ay_0}_{jy}}{2}
   \hookrightarrow v^{axby}_{ixay_0} - \frac{t^{ay_0}_{jy} t^{by}_{iy_0}}{2} v^{axiy_0}_{ixay_0} +
   \hookrightarrow \frac{t^{ay_0}_{jy} t^{ax}_{kx}}{2} v^{bykx}_{ixay_0} - \frac{t^{ax}_{kx} t^{by}_{iy_0}}{2}
   \hookrightarrow t^{ay_0}_{jy} v^{iy_0kx}_{ixay_0} + \frac{t^{ay_0}_{jy} t^{cx}_{ix}}{2} v^{axby}_{cxay_0} -
   \hookrightarrow \frac{t^{ay_0}_{jy} t^{by}_{iy_0}}{2} t^{cx}_{ix} v^{axiy_0}_{cxay_0} + \frac{t^{ay_0}_{jy}}{2}
   \hookrightarrow t^{ax}_{kx} t^{ix} v^{bykx}_{cxay_0} - \frac{t^{ax}_{kx} t^{by}_{iy_0}}{2} t^{ay_0}_{jy}
   \hookrightarrow t^{cx}_{ix} v^{iy_0kx}_{cxay_0}
17
18 =====

```

# F.Resultados de la validación electrónica

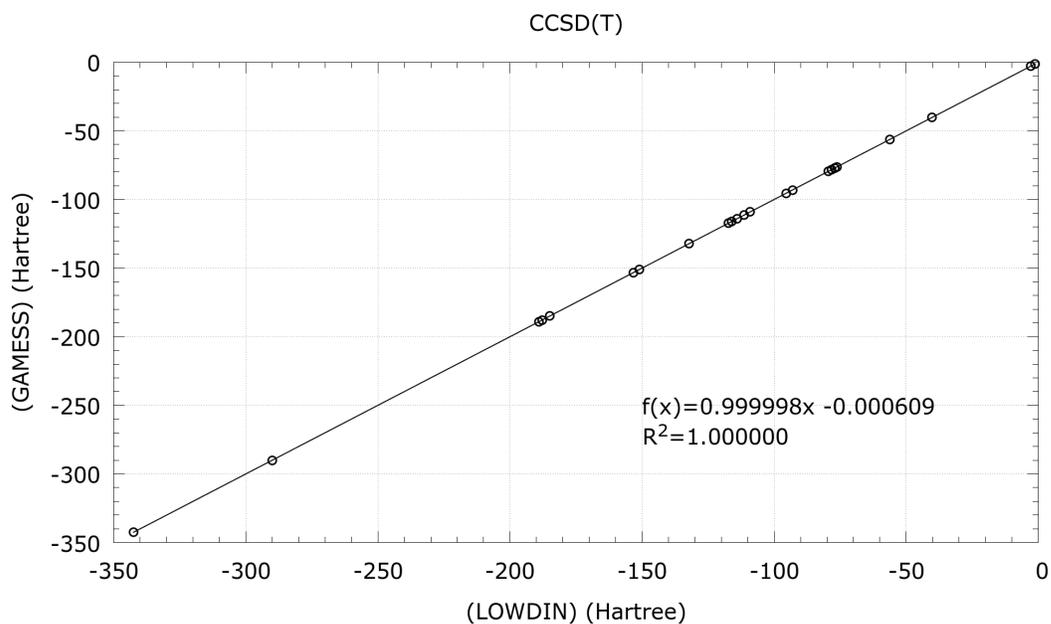
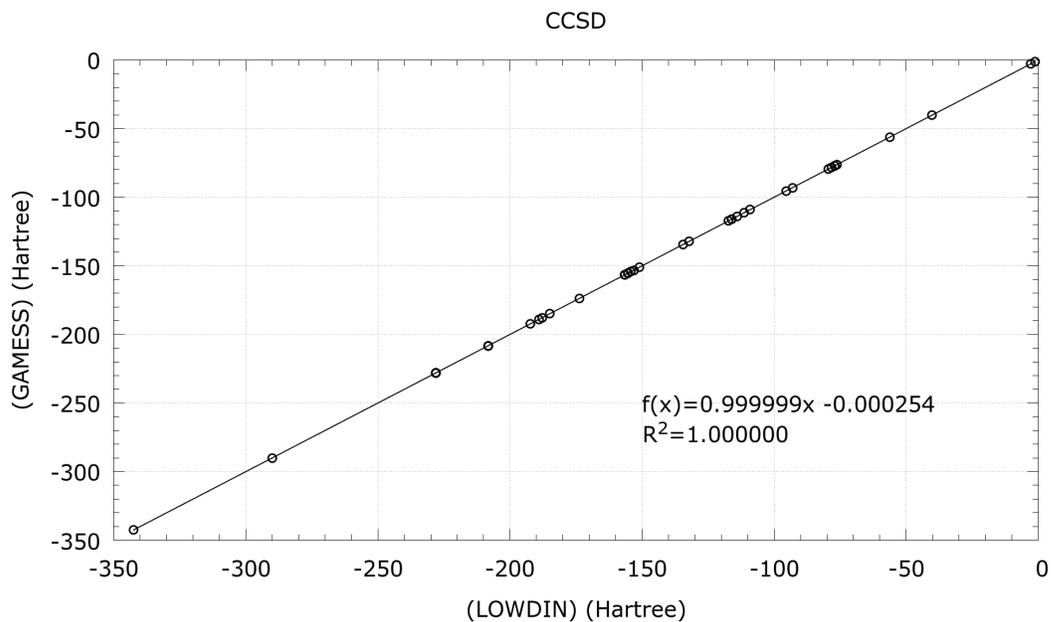
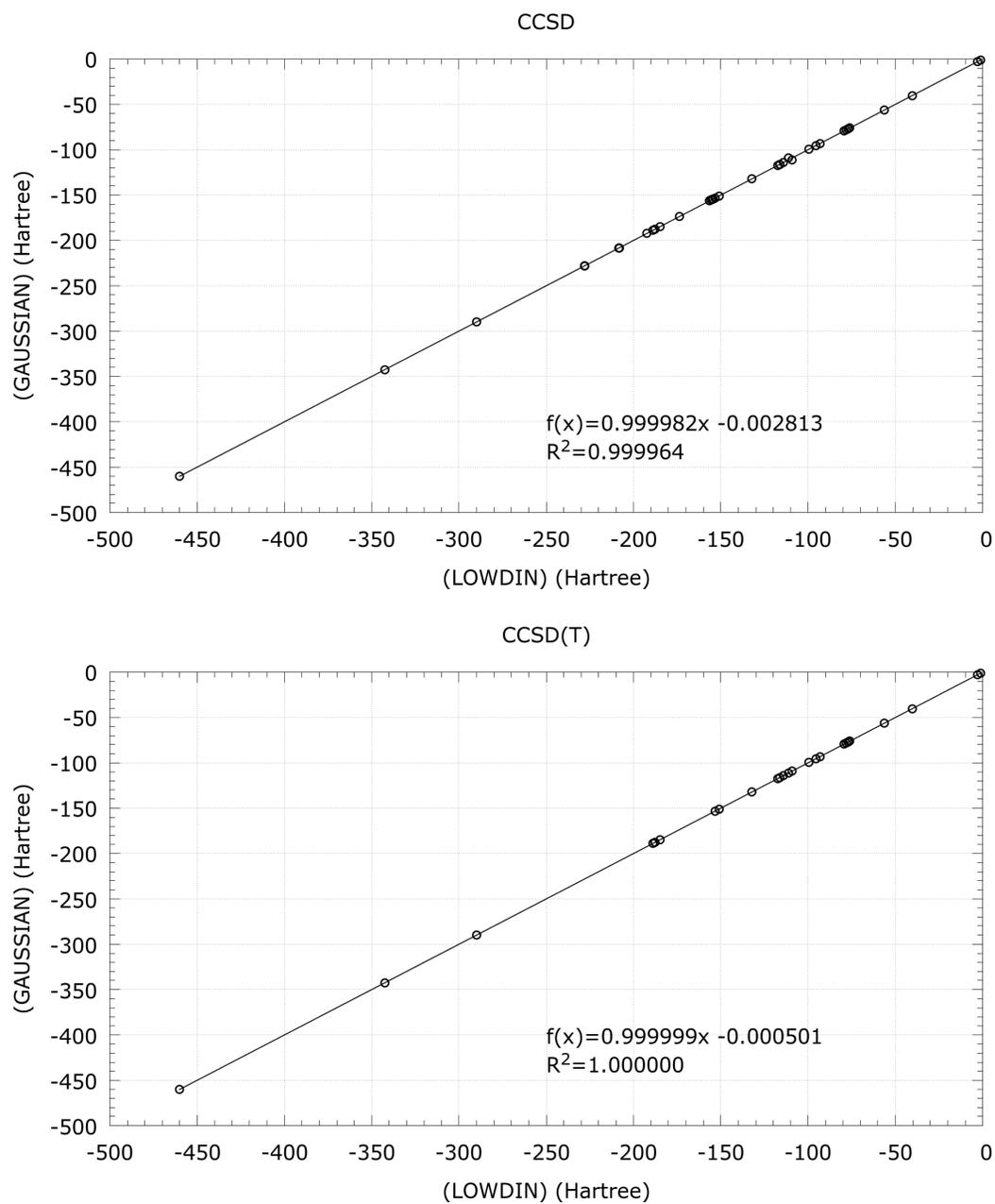


Figura F-1.: Validación en estructura electrónica de los métodos CCSD y CCSD(T)



**Figura F-2.:** Validación en estructura electrónica de los métodos CCSD y CCSD(T)

**Tabla F-1.:** Diferencias de energía total ( $\Delta E$  en Hartree) para un conjunto de moléculas entre LOWDIN y en los programas GAMESS y GAUSSIAN usando el conjunto base 6-31G a un nivel de teoría CCSD.

Número	Sistema Nombre	CCSD		CCSD(T)	
		GAMESS	GAUSSIAN	GAMESS	GAUSSIAN
1	$H_2$	$9,299 \times 10^{-07}$	$9,000 \times 10^{-07}$	$9,299 \times 10^{-07}$	$9,350 \times 10^{-07}$
2	$He$	$2,600 \times 10^{-07}$	$3,000 \times 10^{-07}$	$2,600 \times 10^{-07}$	$2,800 \times 10^{-07}$
3	$CH_4$	$1,660 \times 10^{-04}$	$1,660 \times 10^{-04}$	$1,674 \times 10^{-04}$	$1,674 \times 10^{-04}$
4	$NH_3$	$9,736 \times 10^{-07}$	$1,000 \times 10^{-06}$	$1,126 \times 10^{-06}$	$1,151 \times 10^{-06}$
5	$H_2O$	$4,523 \times 10^{-06}$	$4,500 \times 10^{-06}$	$5,022 \times 10^{-06}$	$4,982 \times 10^{-06}$
6	$C_2H_2$	$2,172 \times 10^{-05}$	$2,170 \times 10^{-05}$	$2,690 \times 10^{-05}$	$2,691 \times 10^{-05}$
7	$C_2H_4$	$1,119 \times 10^{-05}$	$1,120 \times 10^{-05}$	$1,274 \times 10^{-05}$	$1,279 \times 10^{-05}$
8	$C_2H_6$	$3,999 \times 10^{-06}$	$4,000 \times 10^{-06}$	$4,220 \times 10^{-06}$	$4,221 \times 10^{-06}$
9	$HCN$	$2,505 \times 10^{-05}$	$2,520 \times 10^{-05}$	$3,186 \times 10^{-05}$	$3,197 \times 10^{-05}$
10	$CH_3NH_2$	$4,697 \times 10^{-06}$	$4,794 \times 10^{-06}$	$5,331 \times 10^{-06}$	$5,428 \times 10^{-06}$
11	$F \times 10^-$	$8,575 \times 10^{-04}$	$3,900 \times 10^{-06}$	$8,658 \times 10^{-04}$	$3,870 \times 10^{-06}$
12	$N_2$	$2,713 \times 10^{-05}$	$2,710 \times 10^{-05}$	$4,760 \times 10^{-06}$	$4,878 \times 10^{-06}$
13	$N_2H_4$	$4,291 \times 10^{-06}$	$4,400 \times 10^{-06}$	$3,555 \times 10^{-05}$	$3,555 \times 10^{-05}$
14	$COH_2$	$1,037 \times 10^{-04}$	$1,037 \times 10^{-04}$	$1,366 \times 10^{-04}$	$1,367 \times 10^{-04}$
15	$CH_2CCH_2$	$2,716 \times 10^{-05}$	$2,730 \times 10^{-05}$	$1,076 \times 10^{-03}$	$2,745 \times 10^{-05}$
16	$CH_3CCH$	$2,283 \times 10^{-05}$	$2,290 \times 10^{-05}$	–	–
17	$CH_3CHNOH$	$9,013 \times 10^{-05}$	$9,020 \times 10^{-05}$	–	–
18	$CH_3CN$	$2,861 \times 10^{-05}$	$2,870 \times 10^{-05}$	$3,606 \times 10^{-05}$	$3,611 \times 10^{-05}$
19	$H_2O_2$	$2,322 \times 10^{-05}$	$2,320 \times 10^{-05}$	$2,598 \times 10^{-05}$	$2,597 \times 10^{-05}$
20	$CH_3CHO$	$9,852 \times 10^{-05}$	$9,860 \times 10^{-05}$	$1,293 \times 10^{-04}$	$1,293 \times 10^{-04}$
21	$CH_3OCHO$	$2,454 \times 10^{-05}$	$2,450 \times 10^{-05}$	–	–
22	$CH_3CCCH_3$	$2,172 \times 10^{-05}$	$2,180 \times 10^{-05}$	–	–
23	$C_2H_4O_2$	$4,758 \times 10^{-05}$	$4,760 \times 10^{-05}$	–	$0,000 \times 10^{+00}$
24	$C_2N_2$	$4,972 \times 10^{-05}$	$4,980 \times 10^{-05}$	$6,018 \times 10^{-05}$	$6,023 \times 10^{-05}$
25	$CH_2C(CH_3)_2$	$2,020 \times 10^{-05}$	$2,030 \times 10^{-05}$	–	–

**Tabla F-2.:** Diferencias de energía total ( $\Delta E$  en Hartree) para un conjunto de moléculas entre LOWDIN y en los programas GAMESS y GAUSSIAN usando el conjunto base 6-31G a un nivel de teoría CCSD.

Número	Sistema Nombre	CCSD		CCSD(T)	
		GAMESS	GAUSSIAN	GAMESS	GAUSSIAN
26	$CH_2CHCH_2CH_3$	$1,530 \times 10^{-05}$	$1,540 \times 10^{-05}$	–	–
27	$CH_2(CH)_2CH_2$	$1,961 \times 10^{-05}$	$1,970 \times 10^{-05}$	–	–
28	$OC(CH_3)_2$	$1,007 \times 10^{-04}$	$1,007 \times 10^{-04}$	–	–
29	$CH_3CCH_2CH_3$	$2,368 \times 10^{-05}$	$2,380 \times 10^{-05}$	–	–
30	$CH_3CHCHCH_3$	$1,542 \times 10^{-05}$	$1,550 \times 10^{-05}$	$1,723 \times 10^{-05}$	$1,733 \times 10^{-05}$
31	$CH_3CONH_2$	$1,083 \times 10^{-04}$	$1,083 \times 10^{-04}$	–	–
32	$CH_3COOH$	$1,182 \times 10^{-04}$	$1,182 \times 10^{-04}$	–	–
33	$CH_3NHCH_3$	$9,216 \times 10^{-06}$	$4,800 \times 10^{-06}$	$2,297 \times 10^{-03}$	$5,431 \times 10^{-06}$
34	$CH_3OH$	$3,753 \times 10^{-03}$	$3,753 \times 10^{-03}$	$7,323 \times 10^{-03}$	$7,323 \times 10^{-03}$
35	$CHOCH_2OH$	$1,204 \times 10^{-04}$	$1,204 \times 10^{-04}$	–	–
36	$CHOOH$	$1,152 \times 10^{-04}$	$1,153 \times 10^{-04}$	$1,505 \times 10^{-04}$	$1,506 \times 10^{-04}$
37	$CO_2$	$2,056 \times 10^{-04}$	$2,056 \times 10^{-04}$	$3,095 \times 10^{-04}$	$3,096 \times 10^{-04}$
38	$HCl$	–	$1,570 \times 10^{-05}$	–	$1,604 \times 10^{-05}$
39	$HCONHCH_3$	$1,163 \times 10^{-04}$	$1,163 \times 10^{-04}$	–	–
40	$HCOOCH_3$	$1,274 \times 10^{-04}$	$1,273 \times 10^{-04}$	–	–
41	$N(CH_3)_3$	$1,495 \times 10^{-05}$	$1,500 \times 10^{-05}$	–	–
42	$PH_3$	$2,140 \times 10^{-07}$	$2,000 \times 10^{-07}$	$1,366 \times 10^{-06}$	$1,353 \times 10^{-06}$
43	$SiH_2$	$1,433 \times 10^{-06}$	$1,400 \times 10^{-06}$	$6,000 \times 10^{-08}$	$6,000 \times 10^{-09}$

# Bibliografía

- [1] M. Rocklin, A. Terrel, Symbolic Statistics with SymPy, *Computing in Science & Engineering* 14 (3) (2012) 88–93. doi:10.1109/MCSE.2012.56.
- [2] R. Flores-Moreno, E. Posada, F. Moncada, J. Romero, J. Charry, M. Díaz-Tinoco, S. González, N. Aguirre, A. Reyes, LOWDIN: The any particle molecular orbital code, *International Journal of Quantum Chemistry* 114 (1) (2014) 50–56. doi:10.1002/qua.24500.
- [3] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, An extension of ab initio molecular orbital theory to nuclear motion, *Chemical Physics Letters* 290 (4-6) (1998) 437–442. doi:10.1016/S0009-2614(98)00519-3.
- [4] H. Nakai, Simultaneous determination of nuclear and electronic wave functions without Born-Oppenheimer approximation: Ab initio NO+MO/HF theory, *International Journal of Quantum Chemistry* 86 (6) (2002) 511–517. doi:10.1002/qua.1106.
- [5] S. Webb, T. Iordanov, S. Hammes-Schiffer, Multiconfigurational nuclear-electronic orbital approach: Incorporation of nuclear quantum effects in electronic structure calculations, *The Journal of Chemical Physics* 117 (9) (2002) 4106–4118. doi:10.1063/1.1494980.
- [6] M. Díaz-Tinoco, J. Romero, J. Ortiz, A. Reyes, R. Flores-Moreno, A generalized any-particle propagator theory: Prediction of proton affinities and acidity properties with the proton propagator, *Journal of Chemical Physics* 138 (19) (2013) 194108. doi:10.1063/1.4805030.
- [7] P. Löwdin, The historical development of the electron correlation problem, *International Journal of Quantum Chemistry* (2) 77–102. doi:10.1002/qua.560550203.
- [8] D. Bressanini, M. Mella, G. Morosi, Positron chemistry by quantum Monte Carlo. II. Ground-state of positron-polar molecule complexes, *The Journal of Chemical Physics* 109 (5) (1998) 1716–1720. doi:10.1063/1.476745.
- [9] S. Bubin, L. Adamowicz, Non-Born-Oppenheimer study of positronic molecular systems: e +LiH, *Journal of Chemical Physics* 120 (13) (2004) 6051–6055. doi:10.1063/1.1651056.
- [10] R. Buenker, H. Liebermann, V. Melnikov, M. Tachikawa, L. Pichl, M. Kimura, Positron binding energies for alkali hydrides, *Journal of Physical Chemistry A* 109 (26) (2005) 5956–5964. doi:10.1021/jp050687f.
- [11] J. Čížek, J. Paldus, Correlation problems in atomic and molecular systems III. Rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical methodst, *International Journal of Quantum Chemistry* 5 (4) (1971) 359–379. doi:10.1002/qua.560050402.
- [12] M. Tachikawa, Y. Kita, R. Buenker, Bound states of the positron with nitrile species with a configuration interaction multi-component molecular orbital approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (13) (2011) 2701–2705. doi:10.1039/c0cp01650k.

- [13] C. Ko, M. Pak, C. Swalina, S. Hammes-Schiffer, Alternative wavefunction ansatz for including explicit electron-proton correlation in the nuclear-electronic orbital approach, *Journal of Chemical Physics* 135 (5) (2011) 054106. doi:10.1063/1.3611054.
- [14] K. Yamada, Y. Kawashima, M. Tachikawa, Accurate prediction of hyperfine coupling constants in muoniated and hydrogenated ethyl radicals: Ab initio path integral simulation study with density functional theory method, *Journal of Chemical Theory and Computation* 10 (5) (2014) 2005–2015. doi:10.1021/ct500027z.
- [15] G. Purvis, R. Bartlett, The reduced linear equation method in coupled cluster theory., *The Journal of Chemical Physics* 75 (3) (1981) 1284–1292. doi:10.1063/1.442131.
- [16] G. Purvis, R. Bartlett, A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples, *The Journal of Chemical Physics* 76 (4) (1982) 1910–1918. doi:10.1063/1.443164.
- [17] R. Bartlett, G. Purvis, Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem, *International Journal of Quantum Chemistry* 14 (5) (1978) 561–581. doi:10.1002/qua.560140504.
- [18] S. Kucharski, R. Bartlett, Noniterative energy corrections through fifth-order to the coupled cluster singles and doubles method, *The Journal of Chemical Physics* 108 (13) (1998) 5243. doi:10.1063/1.475961.
- [19] J. Watts, J. Gauss, R. Bartlett, Coupledcluster methods with noniterative triple excitations for restricted openshell Hartree–Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients, *The Journal of Chemical Physics* 98 (11) (1993) 8718–8733. doi:10.1063/1.464480.
- [20] S. Python, Sympy: A computer algebra system written in pure python (Mayo 2017).  
URL <https://github.com/sympy/sympy>
- [21] M. Schmidt, K. Baldridge, J. Boatz, S. Elbert, M. Gordon, J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. Nguyen, S. Su, T. Windus, M. Dupuis, J. Montgomery, General atomic and molecular electronic structure system, *Journal of Computational Chemistry* 14 (11) (1993) 1347–1363. doi:10.1002/jcc.540141112.
- [22] J. Binkley, R. Whiteside, P. Hariharan, R. Seeger, W. Hehre, W. Lathan, M. Newton, R. Ditchfield, J. Pople, GAUSSIAN 76: an ab initio molecular orbital program, Tech. rep., Brookhaven National Laboratory (BNL), Upton, NY (United States) (jun 1978). doi:10.2172/6738000.
- [23] A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan, 1982.
- [24] C. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [25] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [26] I. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New York, 1991.

- [27] O. Sinanoglu, D. Tuan, Quantum Theory of Atoms and Molecules, *Annual Review of Physical Chemistry* 15 (1) (1964) 251–280. doi:10.1146/annurev.pc.15.100164.001343.
- [28] T. Crawford, H. Schaefer III, An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists (2007) 33–136doi:10.1002/9780470125915.ch2.
- [29] I. Shavitt, R. Bartlett, Many-Body Methods in Chemistry and Physics MBPT and Coupled-Cluster Theory, Cambridge, 2009.
- [30] L. Brown, Quantum Field Theory, Cambridge Edition, Cambridge, 1994.
- [31] L. Landau, E. Lifshitz, Quantum mechanics: non-relativistic theory, Vol. 3, Elsevier, 2013.
- [32] H. Kragh, Quantization (First, Second), in: D. Greenberger, K. Hentschel, F. Weinert (Eds.), Compendium of Quantum Physics, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009, pp. 509–510. doi:10.1007/978-3-540-70626-7\_155.
- [33] C. Møller, M. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Physical Review* 46 (7) (1934) 618–622. doi:10.1103/PhysRev.46.618.
- [34] R. Krishnan, J. Pople, Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy, *International Journal of Quantum Chemistry* 14 (1) (1978) 91–100. doi:10.1002/qua.560140109.
- [35] P. Lowdin, Advances in Quantum Chemistry, no. v. 18 in *Advances in Quantum Chemistry*, Elsevier Science, 1986.
- [36] J. Čížek, On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in UrsellType Expansion Using QuantumField Theoretical Methods, *The Journal of Chemical Physics* 45 (11) (1966) 4256–4266. doi:10.1063/1.1727484.
- [37] J. Pople, R. Krishnan, H. Schlegel, J. Binkley, Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces, *International Journal of Quantum Chemistry* 14 (5) (1978) 545–560. doi:10.1002/qua.560140503.
- [38] J. Stanton, J. Gauss, J. Watts, R. Bartlett, A direct product decomposition approach for symmetry exploitation in many-body methods. I. Energy calculations, *The Journal of Chemical Physics* 94 (6) (1991) 4334. doi:10.1063/1.460620.
- [39] R. Bartlett, M. M., Coupled-cluster theory in quantum chemistry, *Rev. Mod. Phys.* 79 (1) (2007) 291–352. doi:10.1103/RevModPhys.79.291.
- [40] H. Nakatsuji, Cluster expansion of the wavefunction. Excited states, *Chemical Physics Letters* 59 (2) (1978) 362–364. doi:10.1016/0009-2614(78)89113-1.
- [41] J. Katriel, A. Solomon, A q-analogue of the Campbell-Baker-Hausdorff expansion, *Journal of Physics A: Mathematical and General* 24 (19) (1991) L1139.
- [42] D. Mukherjee, Normal ordering and a Wick-like reduction theorem for fermions with respect to a multi-determinantal reference state, *Chemical Physics Letters* 274 (5-6) (1997) 561–566. doi:10.1016/S0009-2614(97)00714-8.

- [43] P. Joergensen, J. Simons, *Second quantization- based methods in quantum chemistry*, New York, 1981.
- [44] W. Kutzelnigg, D. Mukherjee, Normal order and extended Wick theorem for a multiconfiguration reference wave function, *The Journal of Chemical Physics* 107 (2) (1997) 432–449. doi:10.1063/1.474405.
- [45] G. Wick, The Evaluation of the Collision Matrix, *Physical Review* 80 (2) (1950) 268–272. doi:10.1103/PhysRev.80.268.
- [46] R. Scharf, The Campbell-Baker-Hausdorff expansion for classical and quantum kicked dynamics, *Journal of Physics A: Mathematical and General* 21 (9) (1988) 2007–2021. doi:10.1088/0305-4470/21/9/017.
- [47] K. Hirao, H. Nakatsuji, General SCF operator satisfying correct variational condition, *The Journal of Chemical Physics* 59 (3) (1973) 1457–1462. doi:10.1063/1.1680203.
- [48] J. Watts, R. Bartlett, Iterative and non-iterative triple excitation corrections in coupled-cluster methods for excited electronic states: the EOM-CCSDT-3 and EOM-CCSD(T) methods, *Chemical Physics Letters* 258 (5-6) (1996) 581–588. doi:10.1016/0009-2614(96)00708-7.
- [49] P. Piecuch, S. Kucharski, R. Bartlett, Coupled-cluster methods with internal and semi-internal triply and quadruply excited clusters: CCSDt and CCSDtq approaches, *The Journal of Chemical Physics* 110 (13) (1999) 6103–6122. doi:10.1063/1.478517.
- [50] Y. Jean, P. Mallon, D. Schrader, Introduction to Positron and Positronium Chemistry, in: *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*, no. m, WORLD SCIENTIFIC, 2003, pp. 1–15. doi:10.1142/5086.
- [51] D. Morgan, V. Hughes, Atomic processes involved in matter-antimatter annihilation, *Physical Review D* 2 (8) (1970) 1389–1399. doi:10.1103/PhysRevD.2.1389.
- [52] C. Surko, F. Gianturco, *New Directions in Antimatter Physics and Chemistry*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2001. doi:10.1007/0-306-47613-4.
- [53] A. Jones, J. Danielson, M. Natisin, C. Surko, G. Gribakin, Ubiquitous nature of multimode vibrational resonances in positron-molecule annihilation, *Physical Review Letters* 108 (9) (2012) 093201. doi:10.1103/PhysRevLett.108.093201.
- [54] R. Ferrell, Theory of positron annihilation in solids, *Reviews of Modern Physics* 28 (3) (1956) 308–337. doi:10.1103/RevModPhys.28.308.
- [55] G. Gribakin, Mechanisms of positron annihilation on molecules, *Physical Review A* 61 (2) (2000) 022720. doi:10.1103/PhysRevA.61.022720.
- [56] J. Romero, E. Posada, R. Flores-Moreno, A. Reyes, A generalized any particle propagator theory: Assessment of nuclear quantum effects on electron propagator calculations, *The Journal of Chemical Physics* 137 (7) (2012) 074105. doi:10.1063/1.4745076.

- [57] S. Buckman, J. Sullivan, Benchmark measurements and theory for electron(positron)–molecule(atom) scattering, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 247 (1) (2006) 5–12. doi:10.1016/j.nimb.2006.01.031.
- [58] N. Ari, N. Mamatnazarova, Symbolic python, in: 2014 11th International Conference on Electronics, Computer and Computation (ICECCO), IEEE, 2014, pp. 1–8. doi:10.1109/ICECCO.2014.6997580.
- [59] P. Piecuch, K. Kowalski, I. Pimienta, S. Kucharski, Method of Moments of Coupled-Cluster Equations: A New Theoretical Framework for Designing "Black-Box" Approaches for Molecular Potential Energy Surfaces, 2002, pp. 31–64. doi:10.1021/bk-2002-0828.ch003.
- [60] K. Geddes, S. Czapor, G. Labahn, *Algorithms for Computer Algebra*, Springer US, Boston, MA, 1992. doi:10.1007/b102438.
- [61] J. von zur Gathen, J. Gerhard, *Modern Computer Algebra*, Cambridge University Press, 2003.
- [62] N. Higham, *Accuracy and Stability of Numerical Algorithms*, Mathematics, Society for industrial and applied, 2002.
- [63] D. Joyner, O. Čertík, A. Meurer, B. Granger, Open source computer algebra systems, *ACM Communications in Computer Algebra* 45 (3/4) (2012) 225. doi:10.1145/2110170.2110185.
- [64] A. Meurer, C. Smith, M. Paprocki, O. Čertík, S. Kirpichev, M. Rocklin, A. Kumar, S. Ivanov, J. Moore, S. Singh, T. Rathnayake, S. Vig, B. Granger, R. Muller, F. Bonazzi, H. Gupta, S. Vats, F. Johansson, F. Pedregosa, M. Curry, A. Terrel, Š. Roučka, A. Saboo, I. Fernando, S. Kulal, R. Cimrman, A. Scopatz, *SymPy: symbolic computing in Python*, *PeerJ Computer Science* 3 (2017) e103. doi:10.7717/peerj-cs.103.
- [65] LOWDIN2, Lowdin 2 quantum chemistry package (Mayo 2017).  
URL <https://bitbucket.org/efposadac/lowdin2>
- [66] J. Pearson, P. Gill, J. Ugalde, R. Boyd, Can correlation bring electrons closer together?, *Molecular Physics* 107 (8-12) (2009) 1089–1093. doi:10.1080/00268970902740563.
- [67] D. Cassidy, A. Mills, The production of molecular positronium, *Nature* 449 (7159) (2007) 195–197. doi:10.1038/nature06094.
- [68] P. Kozłowski, L. Adamowicz, Lifetime of Positronium Molecule. Study with Boys' Explicitly Correlated Gaussians, *The Journal of Physical Chemistry* 100 (15) (1996) 6266–6271. doi:10.1021/jp9528166.
- [69] T. Kupka, C. Lim, Polarization-Consistent versus Correlation-Consistent Basis Sets in Predicting Molecular and Spectroscopic Properties, *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (10) (2007) 1927–1932. doi:10.1021/jp065008v.
- [70] J. Romero, J. Charry, R. Flores-Moreno, M. Varella, A. Reyes, Calculation of positron binding energies using the generalized any particle propagator theory, *The Journal of Chemical Physics* (11) 114103. doi:10.1063/1.4895043.

- 
- [71] K. Strasburger, Binding energy, structure, and annihilation properties of the positron-LiH molecule complex, studied with explicitly correlated Gaussian functions, *The Journal of Chemical Physics* 111 (23) (1999) 10555. doi:10.1063/1.480408.
- [72] J. Seino, H. Nakai, Informatics-Based Energy Fitting Scheme for Correlation Energy at Complete Basis Set Limit, *Journal of Computational Chemistry* 37 (25) (2016) 2304–2315. doi:10.1002/jcc.24455.
- [73] H. Stern, G. Kaminski, J. Banks, R. Zhou, B. Berne, R. Friesner, Fluctuating Charge, Polarizable Dipole, and Combined Models: Parameterization from ab Initio Quantum Chemistry, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (22) (1999) 4730–4737. doi:10.1021/jp984498r.
- [74] W. Laidig, G. Purvis, R. Bartlett, Can simple localized bond orbitals and coupled cluster methods predict reliable molecular energies?, *The Journal of Physical Chemistry* 89 (11) (1985) 2161–2171. doi:10.1021/j100257a007.
- [75] C. Hampel, H. Werner, Local treatment of electron correlation in coupled cluster theory, *The Journal of Chemical Physics* 104 (16) (1996) 6286–6297. doi:10.1063/1.471289.