

UNIVERSITAT JAUME·I

DEPARTAMENT DE CIENCIES EXPERIMENTALS



**DISTRIBUCION DE NIVELES DE
ENERGIA DE SISTEMAS
N-ELECTRONICOS.**

**UN ESTUDIO
ESTADISTICO-CUANTICO**

**TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR
FERNANDO RAJADELL VICIANO**

CASTELLON, ABRIL DE 1994.

DISTRIBUCION DE NIVELES DE ENERGIA
DE SISTEMAS N-ELECTRONICOS.
UN ESTUDIO ESTADISTICO-CUANTICO

MEMORIA
que, para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas,
presenta
Fernando Rajadell Viciano
Castelló, Abril de 1994.

JOSEP PLANELLES FUSTER, Professor Titular de Química-Física del
Departament de Ciències Experimentals de la Universitat Jaume I

CERTIFICA:

Que la memòria presentada pel llicenciat Fernando Rajadell Viciano sota el títol "Distribución de niveles de energia de sistemas N-electrónicos: un estudio estadístico-cuántico", ha estat realitzada sota la meua direcció i constitueix la Tesi Doctoral de l'esmentat llicenciat. Autoritze la presentació d'aquesta mitjançant el present escrit.

Castelló a 5 d'abril de 1994

Josep Planelles Fuster

Agradecimientos

_ Cualquier frase grandilocuente tendría un significado comparativamente pequeño respecto de mi gratitud hacia el amigo, compañero y maestro Josep Planelles.

_ Quiero también expresar mi agradecimiento al profesor Jacek Karwowski por su grado de compromiso en este trabajo.

_ Hago extensivo el agradecimiento a mis compañeros Vicente Mas, Pascual Viciano y Sergio Pitarch, por todo lo que me ayudaron en una puesta a punto inicial.

_ Agradezco al Departamento de Ciencias Experimentales de La UJI (al cual pertenezco) todas las facilidades que me han dado.

_ También quiero expresar mi gratitud a la Fundación Caixa Castelló por los dos proyectos concedidos durante el periodo de realización de esta Tesis Doctoral (proyecto nº CE. 25.012/92 y proyecto A 08 CE / 93)

_ Finalmente, agradezco a mi esposa el que me animara a reemprender la actividad universitaria en un momento en el que, realmente, necesitaba una expansión de horizontes intelectuales.

A las tres personas que más quiero
(por riguroso orden de edad):

Paqui, Ruben y Olga

INDICE

INTRODUCCION	1
--------------	---

FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1.	Introducción	20
1.2.	Operadores de creación/anihilación	21
1.3	Matrices de densidad en Segunda Cuantificación	24
1.4	Matrices de densidad libres de spin. Operadores reducidos de densidad	29
1.5.	Operadores de densidad en términos de operadores de creación/anihilación p-eletrónicos spin-adaptados	33
1.6.	Producto de operadores de densidad reducidos. Teorema generalizado de Wick	34
1.7.	Propiedades generales de las trazas de operadores reducidos de densidad	39
1.8.	Cálculo de trazas de operadores de densidad reducidos de orden arbitrario q (q -RDOs)	
	1.8.1. Trazas de q -RDOs diagonales	43
	1.8.2. Trazas de q -RDOs no diagonales	44
1.9.	Algunas propiedades concernientes a trazas de productos de RDOs	45
1.10.	Expresión del Hamiltoniano en Segunda Cuantificación	47

RESULTADOS Y DISCUSION

2. Teoremas básicos y formulación general

2.1.	Introducción	52
2.2.	Concepto de enganche en productos de RDOs. Nueva formulación del teorema de Wick	55

2.3.	Trazas de productos de operadores de densidad	
2.3.1.	Trazas de productos de RDOs sin repetición de índices	61
2.3.2.	Trazas de productos de RDOs con repetición de índices	65
2.3.3.	Trazas de productos de 2-RDOs que intervienen en el cálculo de la traza de la n-ésima potencia del Hamiltoniano	71
2.4.	Expresión general para la traza de la n-ésima potencia del Hamiltoniano, $\text{Tr}(H^n)$	73
2.5.	Expresión general para la traza de la n-ésima potencia centrada, $\text{Tr}(H-\bar{H})^n$, del hamiltoniano: Momentos centrados	79

3. Método diagramático

3.1.	Introducción	82
3.2.	Aproximación diagramática	
3.2.1.	Diagramas de Goldstone y espectroscopia estadística	84
3.2.2.	Diagramas equivalentes	89
3.2.3.	Diagramas de Hatree-Fock	90
3.3.	Método diagramático para la evaluación de factores de interacción	92
3.4.	Diagramas y permutaciones: Método computacional	98
3.4.1.	Translación vectorial de los diagramas. Vectores a partir de permutaciones	99
3.4.2.	Diagramas de Goldstone a partir de las etiquetas vectoriales: Esqueletos de Hugenholtz como intermediarios	117
3.5.	Coeficientes de propagación asociados a los factores de interacción. Pesos	122
3.6.	Aplicación del formalismo desarrollado a la evaluación de $\text{Tr}(H^n)$	
3.6.1.	Segunda potencia	133
3.6.2.	Tercera potencia	136

4. Adaptación permutacional. Límite asintótico de espacio completo

4.1.	Introducción	162
4.2	Nuevo método diagramático para la clasificación de factores de interacción	165
4.3.	Factores de interacción adaptados al grupo simétrico S_2	
4.3.1.	Tr (H^n) expresada en términos de cantidades adaptadas a S_2	186
4.3.2.	Clasificación de los factores de interacción adaptados a S_2	189
4.4.	Obtención de los coeficientes de propagación adaptados a S_2 . Fórmulas finales adaptadas a S_2	201
4.4.1.	Segundo momento centrado	205
4.4.2.	Tercer momento centrado	209
4.4.3.	Cuarto momento centrado	216
4.5.	Coefficientes S_2 -adaptados en función de S, N, K	247
4.6.	Límite de base completa	
4.6.1.	Coefficientes de propagación adaptados a S_2 en el límite de base completa	265
4.6.2.	Momentos en el límite de base completa	279

APENDICES

1.	Trazas de q-RDOs no diagonales. Deducción de la ecuación (1.56) y construcción de la tabla de coeficientes $C_j([\hat{P}])$ hasta S_8 .	283
2.	Ilustración mediante un ejemplo del cumplimiento de la ecuación (2.17).	294
3.	Desdoblamiento de los términos con índices repetidos. Transformación de la ecuación (2.24) en la (2.25) para $\text{Tr}(H^2)$	304

4.	Generación de los esqueletos de Hugenholtz para el cuarto momento centrado de la distribución espectral del Hamiltoniano	314
	CONCLUSIONES	320
	REFERENCIAS	322

INTRODUCCION

INTRODUCCION

La ecuación de valores propios de un Hamiltoniano que describa un sistema de fermiones interaccionantes, no puede ser resuelta de forma exacta. Sin embargo, algunas soluciones aproximadas (o soluciones exactas de Hamiltonianos modelos más simples) resultan ser muy útiles para obtener información entorno al comportamiento del sistema. Una larga serie de esfuerzos científicos han sido dirigidos a conseguir una descripción del espectro discreto de un Hamiltoniano a partir de las proyecciones de dicho operador en algún espacio modelo. En el caso de sistemas N-electrónicos, el más comúnmente empleado es el espacio FCI (Full Configuration interaction) (Paldus 1976, Duch 1986). El espacio FCI, que suele representarse por $H(N,S,K,M)$, se define como la parte antisimétrica y spin-adaptada del espacio de Hilbert finito-dimensional construido mediante el producto tensorial de orden N del espacio monoeléctrico V_{2K} de spinorbitales:

$$H(N,S,K,M) = \left[V_{2K}^{\otimes N} \right]_{S M}^A \quad (1.1)$$

En la expresión (1.1), con A queremos significar antisimétrico y S, M representan los números cuánticos de spin total y su componente Z, respectivamente.

El espacio monoeléctrico V_{2K} está expandido por un conjunto de $2K$ spinorbitales, cada uno de los cuales se expresa como el producto de una función de spin σ_i ($i=1,2$) y de una función orbital Φ_k ($k=1,2,\dots,K$).

La dimensión del espacio $H(N,S,K,M)$ viene dada por la fórmula de Weyl Paldus (Paldus 1974):

$$D(N, S, K) = \frac{2S+1}{K+1} \begin{pmatrix} K+1 \\ N/2 - S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K+1 \\ N/2 + S + 1 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

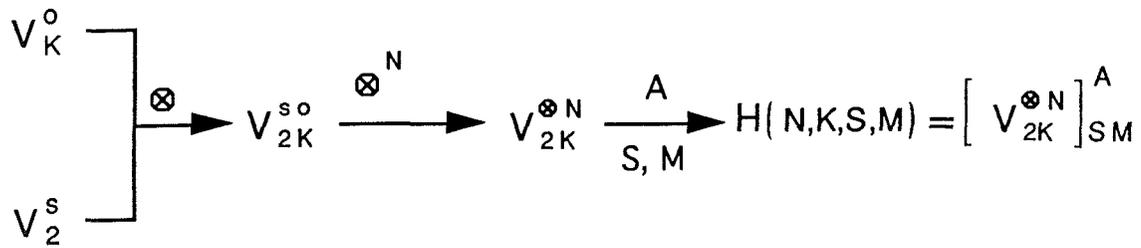
Para la construcción y representación de las funciones base pueden utilizarse dos técnicas equivalentes. Son las conocidas como Aproximación del Grupo Unitario (UGA) (Paldus 1975, 1976) y Aproximación del Grupo Simétrico (SGA) (Kotani et al. 1955, Ruedenberg 1971, Karwowski 1973, Duch y Karwowski 1981, 1985, Dinesha et al. 1981). En lo que respecta al espacio y a las funciones base N-electrónicas, no hay diferencia entre una y otra aproximación. La única diferencia reside en la forma de construir y representar las funciones base:

- En UGA el espacio monoeléctrico orbital (V_K^o) se acopla con el de spin (V_2^s) para formar el espacio monoeléctrico (V_{2K}^{so}) . A partir de este último, se obtiene el espacio N-electrónico como el producto tensorial de orden N $(V_{2K}^{\otimes N})$. Finalmente, se escoge $H(N,K,S,M)$, es decir, el subespacio antisimétrico y spin adaptado de $V_{2K}^{\otimes N}$.

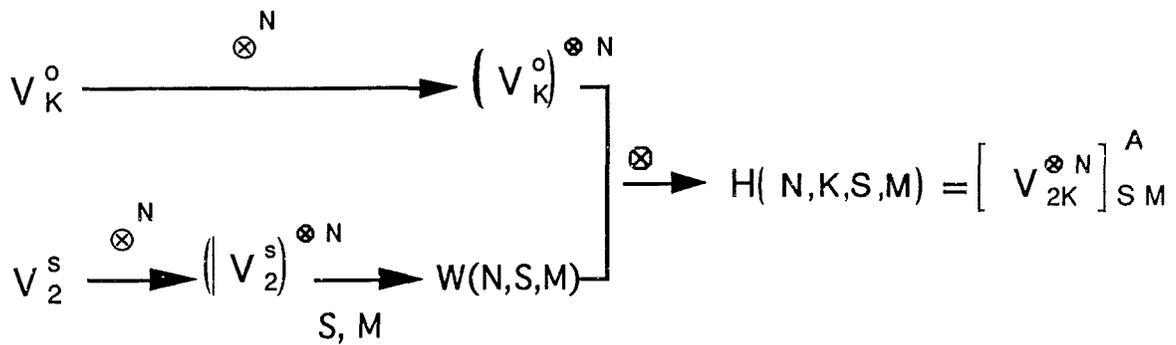
- En SGA los espacios orbital y de spin N-electrónicos se forman separadamente mediante el producto tensorial de orden N de los espacios monoeléctricos V_K^o y V_2^s . De esta forma se obtiene, respectivamente, $(V_K^o)^{\otimes N}$ y $(V_2^s)^{\otimes N}$. A continuación se escoge el subespacio $W(N,S,M) \subset (V_2^s)^{\otimes N}$ correspondiente a unos números cuánticos S, M dados. Finalmente, $H(N,K,S,M)$ se obtiene tomando la parte antisimétrica del producto $W(N,S,M) \otimes (V_K^o)^{\otimes N}$.

La diferencia entre ambas aproximaciones puede ser visualizada en los siguientes esquemas:

UGA



SGA



En la presente tesis doctoral desarrollamos una metodología fundamentalmente basada en la aproximación SGA. Por ello escribimos las funciones base N-electrónicas del espacio FCI como $|\lambda; S M I \rangle$. Estas funciones, constituidas por productos de orbitales spin-acoplados y antisimetrizados (Ruedenberg 1971, Karwowski 1973, Duch and Karwowski 1985), son ortonormales, antisimétricas

$$\hat{P} |\lambda; S M I \rangle = (-1)^P |\lambda; S M I \rangle \quad (I.3)$$

y son funciones propias de los operadores de spin total

$$\hat{S}^2 |\lambda; S M I \rangle = S(S+1) |\lambda; S M I \rangle \quad (I.4)$$

$$\hat{S}_Z |\lambda; S M I \rangle = M |\lambda; S M I \rangle \quad (I.5)$$

En las anteriores ecuaciones (1.3-1.5), \hat{P} es el operador permutación, p es la paridad de \hat{P} , λ es una abreviación para representar un producto de orbitales (configuración orbital) y l distingue funciones propias de \hat{S}^2 y \hat{S}_z pertenecientes a los mismos valores de S y M .

De forma más explícita una función base N-electrónica puede representarse como

$$|\lambda; S M l\rangle = C_\lambda \hat{A} [|\lambda; S M l\rangle] \quad , l = 1, 2, \dots f(S, s_\lambda) \quad (1.6)$$

donde

- C_λ es una constante de normalización

- \hat{A} es el operador antizimetrizador dado por $\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\hat{P}} (-1)^p \hat{P}$

- $|\lambda\rangle$ es una función orbital independiente del spin constituida por un producto de N orbitales. Si llamamos s_λ al número de orbitales que aparecen una sola vez en $|\lambda\rangle$ (orbitales con simple ocupación) y d_λ a los que aparecen dos veces (orbitales con doble ocupación), se cumple $s_\lambda + d_\lambda = N$.

- $|S M l\rangle$ es una función, dependiente únicamente del spin, construida de modo que sea función propia de los operadores de spin total \hat{S}^2 y \hat{S}_z .

- $f(S, s_\lambda)$ representa el número de funciones de independientes, asociadas con una determinada configuración orbital. Dicho número viene dado por (R. Pauncz 1979) por la expresión:

$$f(S, s_\lambda) = \frac{2S+1}{s_\lambda+1} \binom{s_\lambda+1}{\frac{s_\lambda}{2} - S} \quad (1.7)$$

Con objeto de estudiar el espectro de valores propios de un Hamiltoniano, expandido en cualquier espacio modelo, pueden ser aplicadas dos estrategias metodológicas. En la primera de ellas los valores propios individuales son evaluados mediante diagonalización de la matriz Hamiltoniana. Esta aproximación es útil cuando uno está interesado en unos pocos, y bien caracterizados, niveles de energía; como, por ejemplo, en el caso de los niveles electrónicos moleculares más bajos. Sin embargo, resulta prohibitiva cuando el número de niveles de energía es muy grande, por ejemplo en ciertas configuraciones electrónicas de átomos pesados. Esto es debido a un fenómeno referido en la bibliografía como "explosión combinatorial" (Fulling et al. 1992); el cual está relacionado con un crecimiento muy rápido de la dimensión del espacio FCI para un aumento moderado de N y K . Por ejemplo, la dimensión dada por la fórmula de Weyl Paldus (ecuación (1.2)) para un espacio FCI de un sistema compuesto por 20 electrones acoplados formando un singlete ($S=0$), cuando utilizamos un conjunto de 40 orbitales para expandirlo (téngase en cuenta que para obtener cierta fiabilidad en cálculos "ab initio" se requiere, al menos, $K=2N$) resulta ser de $8.6 \cdot 10^{16}$. Obviamente la magnitud de esta dimensión hace inviable la diagonalización de la matriz Hamiltoniana para un número de electrones $N \sim 20$.

La segunda estrategia consiste en dar una descripción del espectro de sistemas polielectrónicos utilizando métodos estadísticos. El conjunto de valores propios del operador Hamiltoniano es tratado, en este formalismo, como un colectivo estadístico. Por tanto, cuanto más numeroso sea el número de autovalores, es decir, la dimensión del espacio modelo donde expandimos el Hamiltoniano, más preciso será el tratamiento.

Esta aproximación se conoce con el nombre de espectroscopía estadística (French 1974, French and Kota 1982). Normalmente en espectroscopía estadística se formulan cuestiones diferentes a los planteados en la espectroscopía

convencional. Así, mientras la primera es la más adecuada para describir el espectro como un todo, la convencional lo es para determinar las propiedades de los autovalores individuales. Sin embargo, se presentan situaciones donde la aproximación estadística conduce a resultados normalmente asociados con la espectroscopía convencional. Por ejemplo, la función de distribución espectral ha sido aplicada para predecir la localización de niveles de energía individuales, tanto en espectroscopía nuclear (Ratcliff 1971) como en atómica (Bancewicz and Karwowski 1987, 1991).

La espectroscopía estadística tiene su origen en física nuclear con un trabajo de H.A. Bethe titulado "An Attempt to Calculate the Number of Energy Levels of a Heavy Nucleous" (Bethe 1936). En él, Bethe aplica la metodología estadística de Fermi a los neutrones y protones constituyentes de un núcleo pesado y obtiene el número de niveles para un intervalo de energía dado, así como el espaciado entre ellos.

Los primeros resultados de la espectroscopía estadística fueron coleccionados por Porter (1965). Las aplicaciones de esta metodología a la física nuclear han sido analizados por Brody et al. (1981). En espectroscopía atómica, los primeros trabajos sobre propiedades estadísticas aparecen en 1960 (Rosenzweig and Porter, 1960). Entre las contribuciones más recientes caben destacar los trabajos de Nomura (1985, 1986). En los últimos tiempos han sido publicadas una serie de revisiones sobre estudios estadísticos de espectros atómicos. Vease, por ejemplo, Bauche et al. (1988), Bauche and Bauche-Arnoult (1990) y Karazija (1991). Finalmente cabe reseñar las aplicaciones de la espectroscopía estadística en la teoría del campo cristalino presentadas por Yeung and Newman (1985, 1986).

Dentro de la espectroscopía son de particular importancia los momentos de la distribución de densidad espectral de los autovalores del operador Hamiltoniano. Con objeto de definir tales momentos, llamemos $\{ E_i \}$ al conjunto de sus valores propios. Si representamos por D la dimensión del espacio FCI en el que proyectamos el Hamiltoniano exacto \mathfrak{H} , podemos definir la función de frecuencia normalizada como

$$f(E) = D^{-1} \sum_i^D \delta(E - E_i) \quad (1.8)$$

donde
$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(E) dE = 1 \quad (1.9)$$

A partir de $f(E)$ podemos definir la función de frecuencia integral como

$$F(E) = D \int_{-\infty}^E f(E) dE \quad (1.10)$$

Esta última función cumple la condición de contorno $F(\infty) = D$. Una representación gráfica de la función de frecuencia integral $F(E)$ frente a E nos daría una curva del tipo

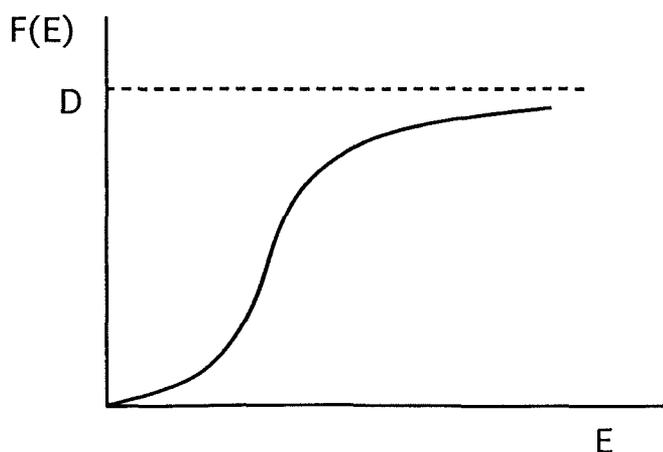


Figura 1

donde la dimensión del espacio (D) representa una asíntota horizontal para la función F(E).

Los momentos de la distribución espectral están definidos como

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \bar{\mathcal{E}} = \int_{-\infty}^{+\infty} E f(E) dE \\ \mu_2 &= \sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - \bar{\mathcal{E}})^2 f(E) dE \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_p &= \int_{-\infty}^{+\infty} (E - \bar{\mathcal{E}})^p f(E) dE \end{aligned} \tag{I.11}$$

Al primer momento lo solemos designar como la energía promedio, y al segundo como el cuadrado de la dispersión.

Con objeto de centrar el espectro y normalizar a 1 la dispersión, escalamos la energía haciendo el cambio $x = (E - \bar{\mathcal{E}})/\sigma$ ($\sigma = \sqrt{\mu_2}$). Esto es equivalente a tomar la energía promedio como origen de energías y ajustar a la unidad la anchura de la función de distribución. De esta forma, las ecuaciones (I.11) quedan:

$$\begin{aligned} \mu'_1 &= 0 = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx \\ \mu'_2 &= 1 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x) dx \\ &\dots\dots\dots \\ \mu'_p &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^p f(x) dx \end{aligned} \tag{I.12}$$

Para conseguir el espectro teórico de los valores propios a partir del conocimiento de los momentos, aproximamos la función de frecuencia discreta a una función continua e integrable $\bar{f}(x)$. Dicha función puede ser expandida utilizando una base completa. A menudo suele ocurrir que las distribuciones son aproximadamente Gaussianas. Por tanto, es conveniente escoger, como conjunto base, las funciones propias del oscilador armónico simple; es decir, la serie de polinomios de Hermite con la función Gaussiana como factor peso. Puesto que no podemos tomar infinitos sumandos, truncamos la expansión hasta el p-ésimo término; obteniéndose de esta forma una función de frecuencia continua y aproximada que normalizamos a la unidad. Es decir:

$$\bar{f}(x) = (2\pi)^{-1/2} e^{-x^2/2} \sum_i^p c_i H_i(x) \quad (I.13)$$

con la condición

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \bar{f}(x) dx = 1 \quad (I.14)$$

donde $H_i(x)$ es el i-ésimo polinomio de Hermite y c_i representa los coeficientes de la expansión.

La expresión (I.13) es conocida como la expansión de Gram-Charlier (Kendal 1943).

Si sustituimos la ecuación (I.13) en el conjunto de ecuaciones (I.12), obtenemos un sistema de p ecuaciones lineales

$$\begin{aligned}
0 = \mu'_1 &= \sum_i^p c_i (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x H_i(x) e^{-x^2/2} dx = \sum_i^p c_i l_i^{(1)} \\
1 = \mu'_2 &= \sum_i^p c_i (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 H_i(x) e^{-x^2/2} dx = \sum_i^p c_i l_i^{(2)} \\
&\dots\dots\dots \\
\mu'_p &= \sum_i^p c_i (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^p H_i(x) e^{-x^2/2} dx = \sum_i^p c_i l_i^{(p)}
\end{aligned} \tag{1.15}$$

donde

$$l_i^{(q)} = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^q H_i(x) e^{-x^2/2} dx \tag{1.16}$$

El conocimiento de los p primeros momentos permite resolver el sistema de ecuaciones (1.15), y obtener de este modo los coeficientes c_i de la expansión $\bar{f}(x)$.

Si la función de frecuencia continua se aproxima con p términos, la igualdad

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (E - \bar{\epsilon})^q [f(E) - \bar{f}(E)] dE = 0 \tag{1.17}$$

debe satisfacerse para $q=0, 1, 2, \dots, p$. En tal caso decimos que la función continua \bar{f} es equivalente a la discreta hasta el p-ésimo momento.

En el caso de utilizar únicamente los cuatro primeros momentos para resolver el sistema de ecuaciones (1.15) ($p=4$), la función de frecuencia continua $\bar{f}(x)$ resulta (Ratcliff 1971):

$$\bar{f}(x) = (2\pi)^{-1/2} e^{-x^2/2} \left[1 + \frac{1}{6} \gamma_1 (x^3 - 3x) + \frac{1}{24} \gamma_2 (x^4 - 6x^2 + 3) \right] \tag{1.18}$$

siendo γ_1 y γ_2 dos coeficientes que reflejan la asimetría de la función de frecuencia respecto de la función puramente Gaussiana. El coeficiente γ_1 es una medida de la inclinación respecto de la verticalidad, mientras que γ_2 es una medida de la agudeza de la distribución para una anchura dada (ver figura 2). Estos coeficientes vienen dados por las expresiones

$$\gamma_1 = \mu_3' \mu_2'^{-3/2} \tag{I.19}$$

$$\gamma_2 = \mu_4' \mu_2'^{-2} - 3 \tag{I.20}$$

Notese que en una distribución puramente Gaussiana ($\mu_4' = 3$) $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$.

En la figura siguiente representamos la función $\bar{f}(x)$ dada por la ecuación (I.18) para cuatro parejas distintas de valores de los coeficientes γ_1 y γ_2 .

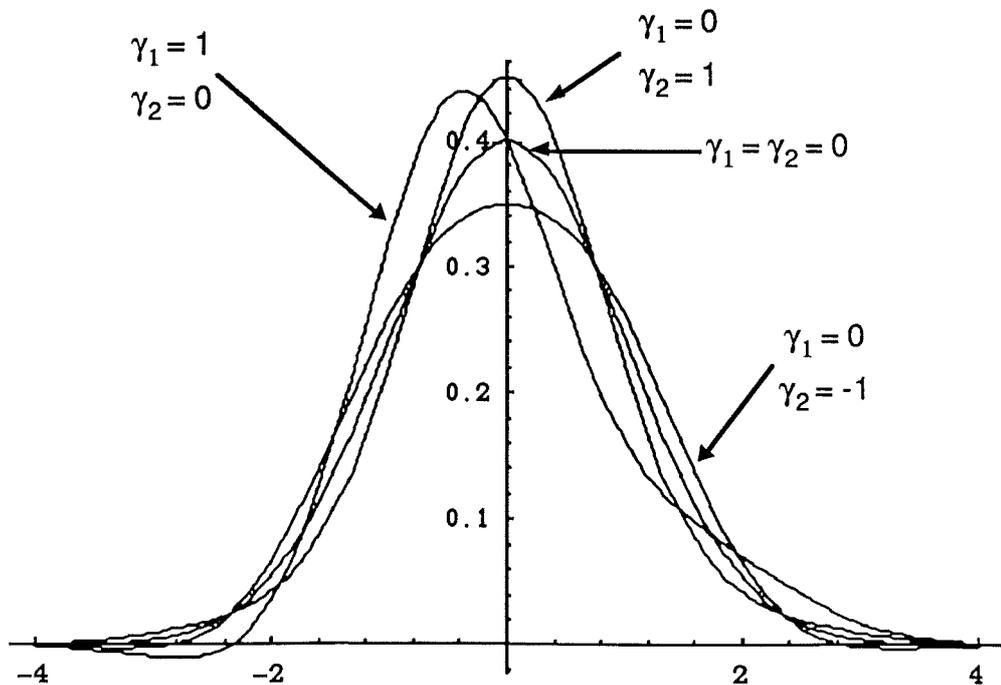


Figura 2

La función de frecuencia continua $\bar{f}(x)$ será tanto más exacta cuanto mayor sea el número de momentos que utilizemos en la resolución del sistema (I.15). Ahora bien, debido a que la distribución de autovalores del operador Hamiltoniano es, con frecuencia, aproximadamente Gaussiana; la obtención de la expansión de Gram-Charlier (ecuación (I.13)) utilizando los cuatro primeros momentos conduce, generalmente, a una notable coincidencia con la función de distribución discreta obtenida mediante diagonalización de la matriz Hamiltoniana (en aquellos casos donde la diagonalización sea posible). A este respecto pueden verse los trabajos de espectroscopía nuclear realizados por Ratcliff acerca del O^{16} (Ratcliff 1971). En ellos se pone de relieve una gran coincidencia entre las representaciones gráficas de la función de distribución continua (obtenida a partir de los cuatro primeros momentos con $\gamma_1 = 0.4$ y $\gamma_2 = -0.24$) y la función de distribución discreta. También podemos citar los trabajos de Bancewicz et al. sobre espectroscopía molecular (Bancewicz et al. 5507, 1989) y atómica (Bancewicz and Karwowski 1991). Dichos autores utilizan el test de χ^2 para justificar la bondad con que la función de distribución continua, obtenida a partir de unos pocos momentos más bajos, se aproxima a la función exacta discreta. Los resultados confirman de nuevo el buen comportamiento de las expansiones de Gram-Charlier basadas en unos pocos momentos más bajos.

El valor de χ^2 lo calculan de la siguiente forma. En primer lugar se centra el espectro ($\epsilon = \bar{E} = 0$) y se normaliza la dispersión ($\sigma = 1$) escalando la variable en la forma $x = (E - \epsilon) / \sigma$. A continuación se divide el rango de energías en r intervalos

$$((-\infty, x_1), (x_1, x_2), \dots, (x_{r-1}, \infty)),$$

de manera que se cumpla la igualdad $F_G(x_{k+1}) - F_G(x_k) = D/r$, donde $F_G(x)$ está relacionada con la función de frecuencia Gaussiana en la forma

$$F_G(x) = D \int_{-\infty}^x \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} \quad , \quad F_G(\infty) = D \quad (1.21)$$

siendo D el número total de autovalores del operador Hamiltoniano.

Se le llama \tilde{n}_k al número de autovalores que proporciona la función de distribución discreta en el intervalo (x_k, x_{k+1}) , y n_k al número de autovalores asignados para el mismo intervalo por la función de frecuencia continua aproximada. Es decir:

$$n_k = \bar{F}(x_{k+1}) - \bar{F}(x_k) \quad (1.22)$$

donde $\bar{F}(x)$ viene definida como

$$\bar{F}(x) = D \int_{-\infty}^x \bar{f}(x) dx \quad , \quad \bar{F}(\infty) = D \quad (1.23)$$

(Notese que $\bar{F}(x)$ nos da el número de autovalores en el intervalo $(-\infty, x)$).

Entonces la función χ^2 es construida del siguiente modo:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^r \frac{(\tilde{n}_k - n_k)^2}{n_k} \quad (1.24)$$

El valor de χ^2 obtenido debe ser comparado con el χ^2 (crítico) correspondiente al 5% de probabilidad. Si $\chi^2 > \chi^2$ (crítico), el ajuste se considera satisfactorio.

Es interesante ver también como el espectro teórico de autovalores puede ser obtenido a partir de la función de frecuencia integral continua aproximada $\bar{F}(x)$ - ver ecuación (1.23) -. Puesto que esta función nos da el número de valores

propios en el intervalo $(-\infty, x)$, y cumple, además, las condiciones de contorno $\bar{F}(-\infty)=0$ y $\bar{F}(\infty)=D$; podemos representar $\bar{F}(x)$ frente a x y dividir el eje de ordenadas en D intervalos iguales. Si bien en cada intervalo debe existir un autovalor, la localización exacta del mismo no es conocida. Por tanto, supondremos que cada autovalor está situado en el punto medio de su correspondiente intervalo. Las abscisas, según la curva representada, correspondiente a estos puntos medios, nos darán el espectro buscado (ver figura 3).

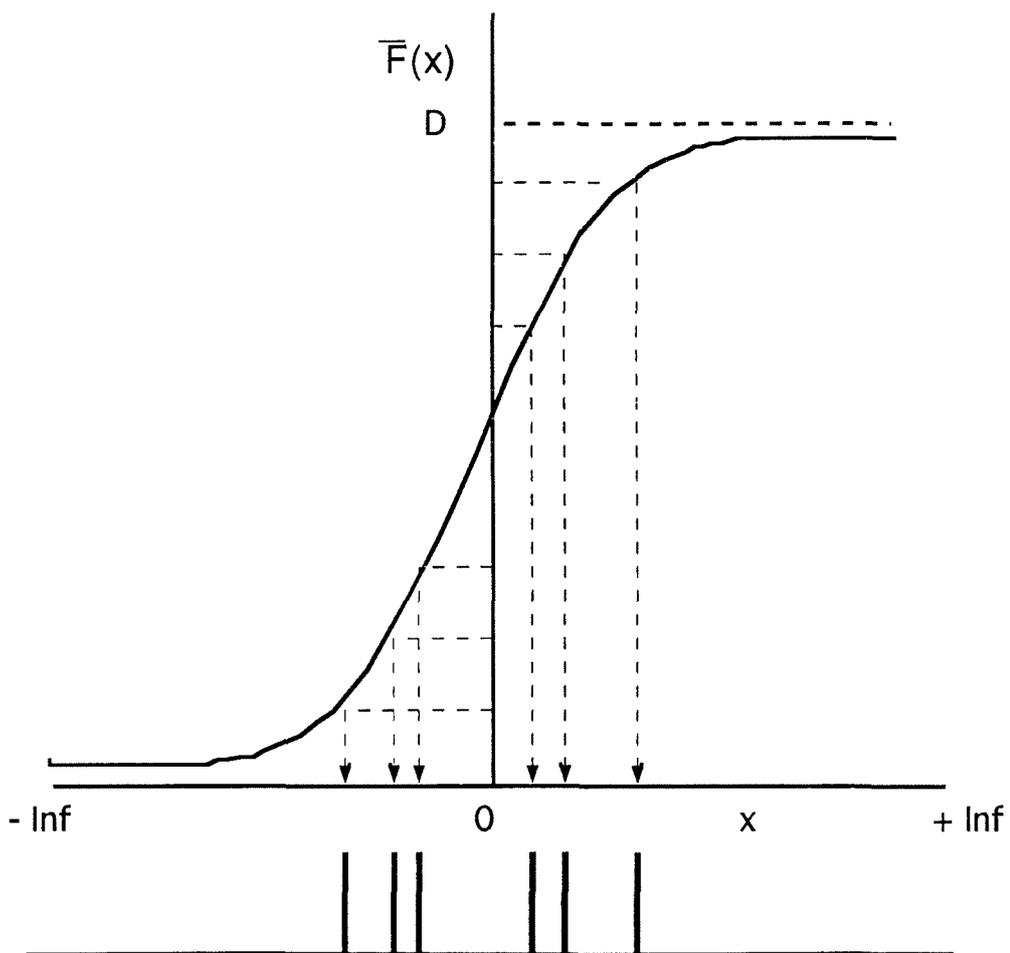


Figura 3

De la exposición anterior, puede concluirse que el punto neurálgico de la espectroscopía estadística reside en la obtención de los momentos de la distribución espectral de la matriz Hamiltoniana. Ya se ha comentado

anteriormente la imposibilidad práctica de diagonalizar la matriz Hamiltoniana, incluso para sistemas con un número relativamente escaso de fermiones. Por ello, una vía alternativa para la obtención de momentos es clave para la aplicación práctica del formalismo estadístico. Los momentos están relacionados con las trazas de potencias de la matriz Hamiltoniana del siguiente modo (ver por ejemplo Chang et al. 1971, Nomura 1972, Cowan 1981, Bauche and Bauche-Arnoult 1990, Karazija 1991) :

$$\mu_1 = \bar{\mathcal{E}} = \frac{\text{Tr}(H)}{D(N, S, K)} \quad (1.25)$$

$$\mu_n = \frac{\text{Tr}(H - \bar{\mathcal{E}})^n}{D(N, S, K)} \quad (1.26)$$

donde Tr significa traza, $D(N, K, S)$ es la dimensión del espacio y $\bar{\mathcal{E}}$ la energía promedio.

Si desarrollamos la n-ésima potencia de la ecuación (1.26), obtenemos

$$\mu_n = \frac{1}{D(N, K, S)} \left[\text{Tr} H^n + \sum_{k=1}^n (-1)^k \bar{\mathcal{E}}^k \text{Tr} H^{n-k} \binom{n}{k} \right] \quad (1.27)$$

En la ecuación (1.27) vemos que en el n-ésimo momento aparecen, junto a $\text{Tr} H^n$, trazas de potencias inferiores ($\text{Tr} H^{n-k}$, $k=1,2,\dots,n$). Estas contribuciones pueden eliminarse centrando el espectro; es decir, tomando $\bar{\mathcal{E}}$ como origen de energías o, equivalentemente, haciendo $\tilde{H} = H - \bar{\mathcal{E}}$. De esta forma las ecuaciones (1.25) y (1.26) quedan:

$$\mu_1 = 0$$

$$\mu_n = \frac{\text{Tr} \tilde{H}^n}{D(N, K, S)} \quad (1.28)$$

Trazas de potencias de Hamiltonianos han sido estudiadas por algunos autores. Los primeros trabajos de Ginocchio (1973) y Mon and French (1975) implicaban operadores representados en espacios de Hilbert modelo de capas nucleares. Hay contribuciones más recientes de Nomura fundamentalmente dirigidas a problemas de física nuclear (Nomura 1974, 1985 y 1986). En estructura atómica hay contribuciones relevantes de Bauche Arnoult et al. (1979, 1982,1985), Karazija (1989) y Rudzikate and Karazija (1989). Para el caso de N electrones acoplados a un valor dado del spin total S, formulas generales para los dos primeros momentos de la distribución de la densidad espectral han sido derivadas por Karwowski y Bancewicz haciendo uso del formalismo de Hamiltonianos reducidos con adaptación de spin (Karwowski and Bancewicz 1987). Desafortunadamente, este formalismo no permite ir más allá del segundo momento, y una metodología alternativa es necesaria si uno quiere obtener expresiones generales para cualquier momento de la distribución espectral de la energía de N electrones acoplados a un spin dado.

En la presente tesis doctoral nos proponemos desarrollar una metodología que conduzca a la obtención de fórmulas completamente generales para el cálculo de trazas de potencias de la matriz Hamiltoniana expandida en espacios FCI.

Debe mencionarse que, si bien hemos hecho énfasis hasta ahora en el uso de los momentos en espectroscopía atómica y nuclear para la generación de detalles espectrales (Ratcliff 1971, Bancewicz et al. 1989, Bancewicz and

Karwowski 1991) y envolventes de espectros (Bauche and Bauche-Arnoult 1990, Bauche et al. 1988), hay otros campos de la física donde estos momentos son también relevantes, y su determinación es, por consiguiente de significativa importancia. Citaremos como ejemplo la reducción de un problema N-electrónico a un problema efectivo de dos cuerpos y los estudios sobre propiedades de espacios modelos y posibles aplicaciones prácticas.

La reducción de un problema N-electrónico a un efectivo problema bielectrónico representa una de las tareas más inquietantes en teoría atómica y molecular (ver por ejemplo Erdahl and Smith 1987). Los momentos de la distribución espectral de sistemas de muchos electrones pueden ser expresados como combinaciones lineales de productos de integrales bielectrónicas determinadas por un Hamiltoniano reducido de dos electrones. En esta expresión, la información sobre las propiedades específicas de las interacciones está contenida en las integrales, mientras que la dependencia con el número de electrones y su spin total viene descrita por los coeficientes de la expansión, conocidos como coeficientes de propagación. Estos coeficientes pueden ser derivados analíticamente como funciones racionales de N y de los números cuánticos (Brody et al. 1981, Karazija 1991). De esta forma, la información específica sobre el sistema contenida en el Hamiltoniano reducido, es reformada, dependiendo del número de electrones y del spin total, por los coeficientes de propagación que son independientes de dicho Hamiltoniano.

Respecto del estudio de las propiedades de los espacios modelos, sabemos que los momentos de la distribución de densidad espectral de los operadores Hamiltonianos expandidos en ellos, son invariantes con respecto a transformaciones unitarias de la base de dichos espacios. Por tanto, los momentos

caracterizan el espacio y pueden ser utilizados para el estudio de sus propiedades generales. Una sencilla e importante aplicación de esta invarianza ha sido usada por Dierksen et al. para localizar errores en la construcción numérica de matrices Hamiltonianas (Diercksen and Karwowski 1987, Diercksen et al.1990). Actualmente los algoritmos para la construcción de representaciones matriciales de operadores Hermíticos en espacios de Hilbert finito-dimensionales y spin adaptados, son, en general, muy complejos. Particularmente, en teoría de sistemas N-electrónicos el problema de valores del Hamiltoniano en el espacio FCI, requiere, cuando las dimensiones son importantes ($D > 10^3$), un método de chequeo que detecte posibles errores. La forma más comúnmente empleada para probar la corrección de un programa CI es la comprobación de la invarianza de los autovalores después de una transformación unitaria de las funciones monoelectrónicas. Esta técnica es ciertamente útil para chequear la corrección global de un programa CI, pero es de muy poca ayuda para localizar errores puntuales. El método que hace uso de los momentos consiste esencialmente en comparar la dispersión de la matriz Hamiltoniana calculada por dos algoritmos diferentes: directamente a partir de los valores propios obtenidos diagonalizando la matriz Hamiltoniana y, alternativamente, a partir de los momentos de la distribución de densidad espectral (momentos obtenidos, a su vez, a partir de trazas de potencias de la matriz Hamiltoniana).

Otra aplicación relativa a la caracterización del espacio por parte de los momentos, consiste en la determinación de condiciones bajo las cuales los espectros exhiben ciertas propiedades, como, por ejemplo, la simetría hueco-partícula (Karwowski and Bancewicz 1987).

Como ya hemos indicado anteriormente el objetivo de la presente tesis doctoral consiste en desarrollar un algoritmo general para la evaluación de potencias arbitrarias de la matriz Hamiltoniana N-electrónica expandida en espacios FCI. Dicho algoritmo se inscribe en el marco de la aproximación del Grupo Simétrico (SGA) a la teoría de sistemas multielectrónicos.

4

FUNDAMENTOS TEORICOS

(CAPITULO 1)

1.1.- INTRODUCCION

El principio de correspondencia de Bhor permite formular la mecánica de los cuantos, o mecánica cuántica, a partir de las ecuaciones de la mecánica clásica. El proceso de cuantificación de las ecuaciones clásicas de Hamilton de un sistema de partículas conduce a la ecuación cuántica de Schrödinger para dicho sistema. De modo análogo se puede proceder a la cuantificación de las ecuaciones clásicas del campo, en el caso de sistemas continuos, y obtener las ecuaciones del campo cuántico.

Centremos, nuevamente, nuestra atención sobre la ecuación de Schrödinger de un sistema de partículas. Se trata de una ecuación diferencial en derivadas parciales (respecto al espacio y al tiempo) de la llamada función de onda; que a su vez, no es más que un campo escalar (asignación de un número a cada punto del espacio, para cada tiempo). Así pues, podemos contemplar la ecuación de Schrödinger como una ecuación del campo y aplicar sobre ella la cuantificación, al igual que se realiza la cuantificación del campo clásico. De este modo se realiza una segunda cuantificación de las ecuaciones clásicas de Hamilton. Desde un punto de vista físico, no se añade nada nuevo recuando unas ecuaciones previamente cuantificadas. Ahora bien, desde un punto de vista matemático, se obtiene una formulación alternativa de las ecuaciones de la mecánica cuántica, cuyo manejo resulta mucho más sencillo en la mayoría de los casos

Un desarrollo detallado de la "recuando" de la ecuación de Schrödinger que conduce, de modo natural, a la aparición de los operadores de creación/aniquilación, y a todo el formalismo matemático de la Segunda Cuantificación, viene desarrollado con todo detalle en la referencia (Viciano y Planelles 1992); por lo cual, creemos innecesario repetirlo aquí. En lugar de ello, presentaremos los operadores de creación/aniquilación fermiónica desde un punto de vista puramente operacional; remitiéndonos a dicha referencia para una mayor fundamentación de este formalismo y sus orígenes.

1.2.- OPERADORES DE CREACION/ANILACION

En este apartado vamos a exponer los pilares fundamentales del formalismo de la Segunda Cuantificación en el caso de fermiones, mostrando cómo las propiedades de los determinantes pueden ser transferidas a ciertas propiedades algebraicas de los operadores de creación/aniquilación fermiónica (b^+/b). (Jorgensen and Simon 1981, Szabo et al. 1982, ver también Valdemoro 1987).

Comencemos asociando un operador de creación b_i^+ a cada spinorbital χ_i . Su acción sobre un arbitrario determinante de Slater $|\chi_k \dots \chi_l\rangle$ será:

$$b_i^+ |\chi_k \dots \chi_l\rangle = \begin{cases} |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle & \text{Si } i \notin \{k, \dots, l\} \\ 0 & \text{Si } i \in \{k, \dots, l\} \end{cases} \quad (1.1)$$

El orden en que dos operadores de creación actúan sobre un determinante de Slater es crucial. En efecto:

$$b_i^+ b_j^+ |\chi_k \dots \chi_l\rangle = b_i^+ |\chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (1.2)$$

$$b_j^+ b_i^+ |\chi_k \dots \chi_l\rangle = b_j^+ |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = -|\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (1.3)$$

(En el último paso de la ecuación (1.3) hemos hecho uso de la propiedad antisimétrica de los determinantes de Slater).

Sumando las ecuaciones (1.2) y (1.3) tenemos

$$\left(b_i^+ b_j^+ + b_j^+ b_i^+ \right) |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \quad (1.4)$$

Puesto que $|\chi_k \dots \chi_l\rangle$ es cualquier determinante, el cumplimiento de la ecuación (1.4) exige:

$$b_i^+ b_j^+ + b_j^+ b_i^+ = 0 = \{ b_i^+, b_j^+ \} \quad (1.5)$$

(donde hemos utilizado la notación del anticonmutador de dos operadores).

Si consideremos $i = j$, la ecuación (1.5) queda $\{ b_i^+, b_i^+ \} = 2 b_i^+ b_i^+ = 0$. Tenemos, por tanto, que $b_i^+ b_i^+ = 0$; lo cual indica que, de acuerdo con el Principio de Exclusión de Pauli, no podemos crear dos electrones en el mismo spinorbital.

A continuación definimos el operador aniquilador b_i mediante

$$b_i | \chi_k \dots \chi_l \rangle = \begin{cases} \pm | \chi_p \dots \chi_l \rangle & \text{Si } i \in \{k, \dots, l\}; (+ \text{ si } i = k, - \text{ si } i \neq k) \\ 0 & \text{Si } i \notin \{k, \dots, l\} \end{cases} \quad (1.6)$$

Notese que para que b_i aniquile χ_i , este debe ocupar la primera posición del determinante. Si no es así, debe aplicarse antes la propiedad antisimétrica de los determinantes. Es decir:

$$b_i | \chi_k \chi_i \dots \chi_l \rangle = b_i (- | \chi_i \chi_k \dots \chi_l \rangle) = - | \chi_k \dots \chi_l \rangle .$$

Veamos, a continuación, que b_i es el adjunto de b_i^+ ($b_i = (b_i^+)^+$). Para ello sea

$$| K \rangle = | \chi_i \chi_k \dots \chi_l \rangle = b_i^+ | \chi_k \dots \chi_l \rangle$$

Si hallamos la expresión adjunta de la anterior, tendremos:

$$\langle K | = \langle \chi_l \dots \chi_k | (b_i^+)^+$$

multiplicando la igualdad anterior por $| K \rangle$ se obtiene

$$\langle K | K \rangle = \langle \chi_l \dots \chi_k | (b_i^+)^+ | \chi_i \chi_k \dots \chi_l \rangle$$

Puesto que $\langle K | K \rangle = 1$, la expresión anterior conduce a

$$1 = \langle \chi_l \dots \chi_k | (b_i^+)^+ | \chi_i \chi_k \dots \chi_l \rangle$$

Lo cual requiere que:

i) $(b_i^+)^+ | \chi_i \chi_k \dots \chi_l \rangle = | \chi_k \dots \chi_l \rangle$. Comparando esta igualdad con la ecuación (1.6), concluimos que $(b_i^+)^+ = b_i$.

ii) $\langle \chi_l \dots \chi_k | (b_i^+)^+ = \langle \chi_l \dots \chi_k | b_i = \langle \chi_l \dots \chi_k \chi_i |$ (1.7)

La ecuación (1.7) indica que b_i puede ser considerado creador a la izquierda ($\langle K | b_i$). Análogamente, puede justificarse que b_i^+ es aniquilador a la izquierda ($\langle K | b_i^+$).

Una relación de anticonmutación, semejante a la ecuación (1.5), puede ser obtenida para los aniquiladores b_i, b_j . Es decir:

$$\{b_i, b_j\} = b_i b_j + b_j b_i = 0 \quad (1.8)$$

Si consideramos $i = j$, la ecuación (1.8) queda $\{b_i, b_i\} = 2 b_i b_i = 0$, lo cual implica que $b_i b_i = 0$. Es decir, no puede eliminarse dos veces el mismo electrón.

Las ecuaciones (1.5) y (1.8) indican que la permutación entre dos creadores b_i^+, b_j^+ , o entre dos aniquiladores b_i, b_j , requiere un cambio de signo. Veamos qué ocurre cuando intentamos permutar un creador b_j^+ y un aniquilador b_i . Para ello consideremos el efecto de $b_i b_j^+ + b_j^+ b_i$ sobre un arbitrario determinante de Slater $|K\rangle$:

Caso I) $i \neq j$

I-1) $\chi_i \in |K\rangle$ y $\chi_j \notin |K\rangle$ El carácter antisimétrico de los determinantes anula la anterior expresión.

I-2) Cualquier otro caso distinto al I-1) es evidentemente nulo, puesto que intentamos crear un electrón ya existente, o destruir uno que no está.

Caso II) $i = j$. Tendremos

$$\left(b_i b_i^+ + b_i^+ b_i \right) |K\rangle = b_i b_i^+ |K\rangle + b_i^+ b_i |K\rangle = |K\rangle$$

tanto si $\chi_i \in |K\rangle$ como si $\chi_i \notin |K\rangle$.

Los dos casos (I y II) pueden englobarse como:

$$\{b_i, b_j^+\} = b_i b_j^+ + b_j^+ b_i = \delta_{ij} \quad (1.9)$$

1.3.- MATRICES DE DENSIDAD EN SEGUNDA CUANTIFICACION

Dada una función N-partícula Ψ_L normalizada, definimos la matriz de densidad no reducida (o de orden N) como (Lowdin 1954,1959; McWeeny 1960):

$$\Gamma_{LL}^{(N)}(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_N | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) = N! \Psi_L^*(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_N) \Psi_L(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) \quad (1.10)$$

La traza vendrá dada por

$$\begin{aligned} \int d\tau_1 \dots d\tau_N \Gamma_{LL}^{(N)}(\tau_1, \dots, \tau_N | \tau_1, \dots, \tau_N) = \\ N! \int d\tau_1 \dots d\tau_N \Psi_L^*(\tau_1, \dots, \tau_N) \Psi_L(\tau_1, \dots, \tau_N) = N! . \end{aligned} \quad (1.11)$$

Similarmente podemos definir la matriz de densidad reducida de orden p (p-RDM) como aquella que implica integrar sobre las variables de (N-p) partículas:

$$\begin{aligned} \Gamma_{LL}^{(p)}(\tau'_1, \dots, \tau'_p | \tau_1, \dots, \tau_p) = \\ \binom{N}{p} p! \int d\tau_{p+1} \dots d\tau_N \Psi_L^*(\tau'_1, \dots, \tau'_p, \tau_{p+1}, \dots, \tau_N) \Psi_L(\tau_1, \dots, \tau_N) . \end{aligned} \quad (1.12)$$

La traza de $\Gamma_{LL}^{(p)}$ vendrá dada por

$$\begin{aligned} \int d\tau_1 \dots d\tau_p \Gamma_{LL}^{(p)}(\tau_1, \dots, \tau_p | \tau_1, \dots, \tau_p) = \\ = \binom{N}{p} p! \int d\tau_1 \dots d\tau_N \Psi_L^*(\tau_1, \dots, \tau_N) \Psi_L(\tau_1, \dots, \tau_N) = \binom{N}{p} p! \end{aligned} \quad (1.13)$$

Las matrices reducidas de primer y segundo orden tienen un especial interés debido a que los operadores que sustituyen a las magnitudes físicas contienen, en general, sólo términos mono y bielectrónicos.

$$\mathbf{1-RDM} \quad \Gamma_{LL}(\tau'_1|\tau_1) = N \int d\tau_2 \dots d\tau_N \Psi_L^*(\tau'_1, \tau_2, \dots, \tau_N) \Psi_L(\tau_1, \dots, \tau_N) \quad (1.14)$$

cuya traza coincide con el número de partículas del sistema

$$\int d\tau_1 \Gamma_{LL}(\tau_1|\tau_1) = N \int d\tau_1 \dots d\tau_N \Psi_L^*(\tau_1, \dots, \tau_N) \Psi_L(\tau_1, \dots, \tau_N) \quad (1.15)$$

La matriz de densidad de primer orden puede ser expandida en un conjunto de funciones de base $\{\chi_k\}$, que elegimos ortonormales, para cada coordenada τ_1, τ'_1 :

$$\Gamma_{LL}(\tau'_1|\tau_1) = \sum_{s,t} d_{st}^{LL} \chi_s^*(\tau'_1) \chi_t(\tau_1), \quad (1.16)$$

donde d_{st}^{LL} es un coeficiente de la expansión que puede ser evaluado sin más que multiplicar la ecuación (1.16) por dos funciones $\chi_j^*(\tau'_1)$ y $\chi_i(\tau_1)$ e integrar para todo τ_1 y τ'_1 . En efecto:

$$\begin{aligned} \int \Gamma_{LL}(\tau'_1|\tau_1) \chi_j^*(\tau'_1) \chi_i(\tau_1) d\tau_1 d\tau'_1 = \\ \int \sum_{s,t} d_{st}^{LL} \chi_s^*(\tau'_1) \chi_i(\tau'_1) \chi_j^*(\tau_1) \chi_t(\tau_1) d\tau_1 d\tau'_1 \end{aligned}$$

expresión que, teniendo en cuenta la ecuación (1.14) podemos escribir como

$$\begin{aligned} N \int d\tau_2 \dots d\tau_N \int \Psi_L^*(\tau'_1, \tau_2, \dots, \tau_N) \chi_i(\tau'_1) d\tau'_1 \int \Psi_L(\tau_1, \dots, \tau_N) \chi_j^*(\tau_1) d\tau_1 = \\ = \sum_{s,t} d_{s,t}^{LL} \int \chi_s^*(\tau'_1) \chi_i(\tau'_1) d\tau'_1 \int \chi_j^*(\tau_1) \chi_t(\tau_1) d\tau_1. \end{aligned}$$

Puesto que el conjunto de base $\{\chi_k\}$ ha sido elegido ortonormal, la expresión anterior queda reducida a

$$d_{ij}^{LL} = N \int d\tau_2 \dots d\tau_N \int \Psi_L^*(\tau'_1, \tau_2, \dots, \tau_N) \chi_i(\tau'_1) d\tau'_1 \int \Psi_L(\tau_1, \dots, \tau_N) \chi_j^*(\tau_1) d\tau_1 \quad (1.17)$$

donde

$$\int \Psi_L^*(\tau'_1, \tau_2, \dots, \tau_N) \chi_i(\tau'_1) d\tau'_1 \quad \text{equivale a eliminar la contribuci3n de } \chi_i \text{ en } \Psi_L^*, \text{ y}$$

$$\int \Psi_L(\tau_1, \dots, \tau_N) \chi_j^*(\tau_1) d\tau_1 \quad \text{a eliminar la contribuci3n de } \chi_j \text{ en } \Psi_L.$$

La ecuaci3n (1.17), en t3rminos de Segunda Cuantificaci3n, se escribe pues

$$d_{ij}^{LL} = \langle L | b_i^+ b_j | L \rangle. \quad (1.18)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (1.16) y (1.18), podemos escribir la matriz de densidad de primer orden en t3rminos de Segunda Cuantificaci3n:

$$\Gamma_{LL}(\tau'_1 | \tau_1) = \sum_{i,j} \langle L | b_i^+ b_j | L \rangle \chi_i^*(\tau'_1) \chi_j(\tau_1) \quad (1.19)$$

Utilizando las ecuaciones (1.15) y (1.16) podemos obtener una forma conveniente para el operador unidad $\hat{1}$, que nos resultará de cierta utilidad a la hora de manipular expresiones escritas en t3rminos de Segunda Cuantificaci3n. Veamos:

$$\int d\tau_1 \sum_{i,j} \langle L | b_i^+ b_j | L \rangle \chi_i^*(\tau_1) \chi_j(\tau_1) = N \Rightarrow$$

$$\sum_{i,j} \langle L | b_i^+ b_j | L \rangle \int d\tau_1 \chi_i^*(\tau_1) \chi_j(\tau_1) = N \Rightarrow \sum_{i,j} \langle L | b_i^+ b_j | L \rangle \delta_{ij} = N \Rightarrow$$

$$\sum_i^{\infty} \langle L | b_i^+ b_i | L \rangle = N \Rightarrow \langle L | \sum_i^{\infty} b_i^+ b_i | L \rangle = N \Rightarrow \sum_i^{\infty} b_i^+ b_i = \hat{N} = N \hat{\mathbf{1}} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{N} \sum_i^{\infty} b_i^+ b_i = \hat{\mathbf{1}} \quad (1.20)$$

2-RDM $\Gamma_{LL}^{(2)}(\tau'_1, \tau'_2 | \tau_1, \tau_2) =$

$$\binom{N}{2} 2! \int d\tau_3 \dots d\tau_N \Psi_L^*(\tau'_1, \tau'_2, \tau_3, \dots, \tau_N) \Psi_L(\tau_1, \dots, \tau_N) \quad (1.21)$$

Si $\Gamma_{LL}^{(2)}$ la expandimos en un conjunto de funciones ortonormales $\{\chi_k\}$ tendremos

$$\Gamma_{LL}^{(2)}(\tau'_1, \tau'_2 | \tau_1, \tau_2) = \sum_{i,j,k,l} d_{i,j,k,l}^{LL} \chi_i^*(\tau'_1) \chi_k^*(\tau'_2) \chi_l(\tau_2) \chi_j(\tau_1) \quad (1.22)$$

donde el coeficiente de expansión viene dado por

$$d_{i,k,l,j}^{LL} = \binom{N}{2} 2! \int d\tau_3 \dots d\tau_N \int d\tau'_1 d\tau'_2 \Psi_L^*(\tau'_1, \tau'_2, \tau_3, \dots, \tau_N) \chi_i^*(\tau'_1) \chi_k^*(\tau'_2) \cdot$$

$$\int d\tau_1 d\tau_2 \Psi_L(\tau_1, \dots, \tau_N) \chi_l(\tau_2) \chi_j(\tau_1) \cdot \quad (1.23)$$

Al igual que d_{ij}^{LL} , el coeficiente $d_{i,k,l,j}^{LL}$ puede ser expresado en términos de Segunda Cuantificación como:

$$d_{i,k,l,j}^{LL} = \langle L | b_i^+ b_k^+ b_l b_j | L \rangle. \quad (1.24)$$

Así, la matriz reducida de segundo orden (ecuación (1.22)) adquiere, en Segunda Cuantificación, la forma:

$$\Gamma_{LL}^{(2)}(\tau_1, \tau_2 | \tau_1, \tau_2) = \sum_{i,j,k,l}^{\infty} \langle L | b_i^+ b_k^+ b_l b_j | L \rangle \chi_i^*(\tau_1) \chi_k^*(\tau_2) \chi_l(\tau_2) \chi_j(\tau_1) \quad (1.25)$$

1.4.- MATRICES DE DENSIDAD LIBRES DE SPIN. OPERADORES DE DENSIDAD REDUCIDOS

La matriz de densidad de orden p (ecuación (1.12)), expandida en un conjunto de funciones base ortonormales $\{ \chi_k \}$, vendrá dada por

$$\Gamma_{LL}^{(p)}(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_p | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p) = \sum_{\substack{k_1, \dots, k_p \\ l_1, \dots, l_p}}^{\infty} d_{k_1, \dots, k_p; l_1, \dots, l_p}^{LL} \chi_{k_1}^*(\tau'_1) \dots \chi_{k_p}^*(\tau'_p) \chi_{l_1}(\tau_1) \dots \chi_{l_p}(\tau_p) \quad (1.26)$$

Debido a que los Hamiltonianos de átomos y moléculas que solemos utilizar en Química Cuántica, no presentan términos magnéticos, podemos factorizar los spinorbitales como un producto de una función dependiente únicamente de las coordenadas espaciales (orbital espacial) y de otra dependiente solo de la variable de spin:

$$\chi_i(\tau) = \chi_i(r, \omega) = \phi_i(r) \sigma_i(\omega) \quad (1.27)$$

donde $\sigma_i(\omega) = \alpha$ ó β .

Puesto que partimos de spinorbitales ortonormales, los orbitales espaciales y las funciones de spin serán también, por separado, ortonormales. Es decir:

$$\langle \phi_i(r) | \phi_j(r) \rangle = \delta_{ij}$$

$$\langle \sigma(\omega) | \sigma'(\omega) \rangle = \delta_{\sigma\sigma'} \quad (\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1; \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0).$$

Haciendo uso de la ecuación (1.27), podemos escribir la ecuación (1.26) como sigue

$$\Gamma_{LL}^{(p)}(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_p | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p) = \sum_{\substack{k_1, \dots, k_p \\ l_1, \dots, l_p}}^{\infty} \sum_{\substack{\sigma_1, \dots, \sigma_p \\ s_1, \dots, s_p}}^2 d_{k_1, \sigma_1, \dots, k_p, \sigma_p; l_1, s_1, \dots, l_p, s_p}^{LL} \phi_{k_1}^*(r'_1) \dots \phi_{k_p}^*(r'_p) \phi_{l_1}(r_p) \dots \phi_{l_1}(r_1) \sigma_1^*(\omega'_1) \dots \sigma_p^*(\omega'_p) S_p(\omega_p) \dots S_1(\omega_1). \quad (1.28)$$

La correspondiente matriz de densidad libre de spin la obtendremos integrando la ecuación (1.28) respecto a las variables de spin:

$$\begin{aligned} \Gamma_{LL}^{(p)}(r'_1, \dots, r'_p | r_1, \dots, r_p) &= \int d\omega_1 \dots \omega_p \sum_{\substack{k_1, \dots, k_p \\ l_1, \dots, l_p}}^{\infty} \sum_{\substack{\sigma_1, \dots, \sigma_p \\ s_1, \dots, s_p}}^2 d_{k_1 \sigma_1, \dots, k_p \sigma_p; l_p s_p, \dots, l_1 s_1}^{LL} \phi_{k_1}^*(r'_1) \dots \\ &\dots \phi_{k_p}^*(r'_p) \phi_{l_p}(r_p) \dots \phi_{l_1}(r_1) \left[\sigma_1^*(\omega'_1) \dots \sigma_p^*(\omega'_p) S_p(\omega_p) \dots S_1(\omega_1) \right]_{\omega' \rightarrow \omega} = \\ &\sum_{\substack{k_1, \dots, k_p \\ l_1, \dots, l_p}}^{\infty} \sum_{\substack{\sigma_1, \dots, \sigma_p \\ s_1, \dots, s_p}}^2 d_{k_1 \sigma_1, \dots, k_p \sigma_p; l_p s_p, \dots, l_1 s_1}^{LL} \phi_{k_1}^*(r'_1) \dots \phi_{k_p}^*(r'_p) \phi_{l_p}(r_p) \dots \phi_{l_1}(r_1) \delta_{\sigma_1 s_1} \dots \delta_{\sigma_p s_p} \end{aligned}$$

Aplicando los deltas, obtenemos finalmente

$$\begin{aligned} \Gamma_{LL}^{(p)}(r'_1, \dots, r'_p | r_1, \dots, r_p) &= \\ \sum_{\substack{k_1, \dots, k_p \\ l_1, \dots, l_p}}^{\infty} \left(\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_p}^2 d_{k_1 \sigma_1, \dots, k_p \sigma_p; l_p \sigma_p, \dots, l_1 \sigma_1}^{LL} \right) &\phi_{k_1}^*(r'_1) \dots \phi_{k_p}^*(r'_p) \phi_{l_p}(r_p) \dots \phi_{l_1}(r_1) \quad (1.29) \end{aligned}$$

donde $\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_p}^2 d_{k_1 \sigma_1, \dots, k_p \sigma_p; l_p \sigma_p, \dots, l_1 \sigma_1}^{LL}$ representa el coeficiente de la expansión de la

matriz de densidad reducida libre de spin en función de orbitales espaciales. Podemos simplificar la escritura haciendo

$$d_{k_1 \dots k_p; l_p \dots l_1}^{LL} (\text{libre}) = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_p}^2 d_{k_1 \sigma_1, \dots, k_p \sigma_p; l_p \sigma_p, \dots, l_1 \sigma_1}^{LL} \quad (1.30)$$

En términos de la Segunda Cuantificación el coeficiente $d_{k_1 \dots k_p; l_p \dots l_1}^{LL} (\text{libre})$ vendrá dado por

$$d_{k_1 \dots k_p; l_p \dots l_1}^{LL} (\text{libre}) = \langle L | \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_p}^2 b_{k_1 \sigma_1}^+ \dots b_{k_p \sigma_p}^+ b_{l_p \sigma_p} \dots b_{l_1 \sigma_1} | L \rangle \quad (1.31)$$

Consecuentemente, $\sum_{\sigma_1 \dots \sigma_p}^2 b_{k_1 \sigma_1}^+ \dots b_{k_p \sigma_p}^+ b_{l_p \sigma_p} \dots b_{l_1 \sigma_1}$ es el operador de

densidad reducido de orden p libre de spin, también llamado operador de reemplazamiento generalizado de orden p (p -RDO). Si lo simbolizamos por ${}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p}$, su definición es (Moshinsky 1968, Paldus 1976, Kontecky and Laforgue 1977, Matsen 1978, Robb and Niazi 1984, Duch and Karwowski 1985):

$${}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_p}^2 b_{k_1 \sigma_1}^+ \dots b_{k_p \sigma_p}^+ b_{l_p \sigma_p} \dots b_{l_1 \sigma_1} \quad (1.32)$$

El valor promedio de este operador para un estado Ψ_L da lugar al correspondiente coeficiente $d_{k_1 \dots k_p; l_p \dots l_1}^{LL}$ de la matriz de densidad reducida de orden p libre de spin.

En particular, el operador de densidad reducido de primer orden (1-RDO) viene dado por

$$E_j^i = \sum_{\sigma}^2 b_{i \sigma}^+ b_{j \sigma} \quad (1.33)$$

Estos operadores de primer orden son los generadores del grupo Unitario $U(K)$ (Paldus 1976) en virtud de que cumplen la siguiente regla de conmutación:

$$[E_j^i, E_l^k] = E_l^i \delta_{kj} - E_j^k \delta_{il} \quad (1.34)$$

Notese que los autovalores de E_l^i son números de ocupación. Así pues, si aplicamos E_l^i sobre una función obtenemos como autovalores la ocupación que presenta el orbital $\chi_l(r)$ en dicha función:

$$E_i^{\dagger} |L\rangle = n_i |L\rangle ; n_i = 0,1,2$$

Puesto que en general ${}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} \neq {}^p E_{k_1 \dots k_p}^{l_1 \dots l_p}$, los operadores p-RDOs no son hermíticos. Es decir: $\left({}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} \right)^{\dagger} \neq {}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p}$. Esto es así ya que

$$\left({}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} \right)^{\dagger} = \left(\sum_{\sigma_1 \dots \sigma_p} b_{k_1}^{\dagger} \dots b_{k_p}^{\dagger} b_{l_p} \dots b_{l_1} \right)^{\dagger} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_p} b_{l_1}^{\dagger} \dots b_{l_p}^{\dagger} b_{k_p} \dots b_{k_1} =$$

$${}^p E_{k_1 \dots k_p}^{l_1 \dots l_p} \neq {}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} .$$

Por otra parte, en virtud de las ecuaciones (1.5) y (1.8) ($b_i b_j = -b_j b_i$ y $b_i^{\dagger} b_j^{\dagger} = -b_j^{\dagger} b_i^{\dagger}$), se cumple la siguiente igualdad para cualquier permutación \hat{Q} del grupo simétrico S_p :

$${}^p E_{\hat{Q}(l_1 \dots l_p)}^{\hat{Q}(k_1 \dots k_p)} = (-1)^{2q} {}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} = {}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p}$$

Siendo q la paridad de la permutación \hat{Q} .

1.5.- OPERADORES DE DENSIDAD EN TERMINOS DE OPERADORES DE CREACION / ANIQUILACION p-ELECTRONICOS SPIN-ADAPTADOS

Los operadores de creación / aniquilación p-electrónicos pueden ser definidos como

$$B_{(k_1 k_2 \dots k_p) \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_p}^+ \equiv b_{k_1 \sigma_1}^+ b_{k_2 \sigma_2}^+ \dots b_{k_p \sigma_p}^+ \quad (1.35)$$

$$B_{(l_1 l_2 \dots l_p) \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_p} \equiv b_{l_p \sigma_p} \dots b_{l_2 \sigma_2} b_{l_1 \sigma_1}$$

donde k_1, k_2, \dots, k_p y l_1, l_2, \dots, l_p son orbitales y $\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_p$ funciones de spin.

Por tanto, en función de ellos, un operador de densidad reducido puede escribirse como (Kutzelnigg 1985, Planelles et al. 1990):

$${}^p E_{l_1 l_2 \dots l_p}^{k_1 k_2 \dots k_p} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_p} B_{(k_1 k_2 \dots k_p) \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_p}^+ B_{(l_1 l_2 \dots l_p) \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_p} \quad (1.36)$$

o alternativamente en la forma (Planelles et al. 1990)

$${}^p E_{l_1 l_2 \dots l_p}^{k_1 k_2 \dots k_p} = \sum_{S, M, \lambda} B_{(k_1 k_2 \dots k_p) S, M, \lambda}^+ B_{(l_1 l_2 \dots l_p) S, M, \lambda} \quad (1.37)$$

donde $B_{(k_1 k_2 \dots k_p) S, M, \lambda}^+$ y $B_{(l_1 l_2 \dots l_p) S, M, \lambda}$ son operadores p-electrónicos spin-adaptados.

1.6.- PRODUCTO DE OPERADORES DE DENSIDAD REDUCIDOS. TEOREMA GENERALIZADO DE WICK

Sean ${}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p}$ y ${}^q E_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q}$ dos operadores de densidad reducidos de orden p y q , respectivamente. El producto de ambos vendrá dado por:

$$\begin{aligned}
 & {}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} \cdot {}^q E_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q} = \\
 & \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_p} b_{k_1 \sigma_1}^+ \dots b_{k_p \sigma_p}^+ b_{l_p \sigma_p} \dots b_{l_1 \sigma_1} \sum_{\sigma'_1 \dots \sigma'_q} b_{r_1 \sigma'_1}^+ \dots b_{r_q \sigma'_q}^+ b_{s_q \sigma'_q} \dots b_{s_1 \sigma'_1} = \\
 & \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_p \sigma'_1 \dots \sigma'_q} b_{k_1 \sigma_1}^+ \dots b_{k_p \sigma_p}^+ b_{l_p \sigma_p} \dots b_{l_1 \sigma_1} b_{r_1 \sigma'_1}^+ \dots b_{r_q \sigma'_q}^+ b_{s_q \sigma'_q} \dots b_{s_1 \sigma'_1}
 \end{aligned}$$

Aplicando reiteradas veces en la expresión anterior, el álgebra de los operadores b^+ / b^- - ecuaciones (9), (12) y (13) - puede obtenerse una combinación lineal de x -RDOs ($p \leq x \leq p+q$). Excepto para el término de mayor orden ($x = p+q$), el resto de x -RDOs están multiplicados por una o más deltas de Kronecker. Algunos de los términos de la citada expansión se dan a continuación:

$$\begin{aligned}
 & {}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} \cdot {}^q E_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q} = {}^{p+q} E_{l_1 \dots l_p s_1 \dots s_q}^{k_1 \dots k_p r_1 \dots r_q} + \\
 & \sum_{i=1}^q \sum_{a=1}^p \delta_{r_i l_a} {}^{p+q-1} E_{l_1 \dots l_{a-1} s_i l_{a+1} \dots l_p s_1 \dots s_{i-1} s_{i+1} \dots s_q}^{k_1 \dots k_p r_1 \dots r_{i-1} r_{i+1} \dots r_q} + \\
 & \sum_{i < j}^q \sum_{a \neq b}^p \delta_{r_i l_a} \delta_{r_j l_b} {}^{p+q-2} E_{l_1 \dots l_{a-1} s_i l_{a+1} \dots l_{b-1} s_j l_{b+1} \dots l_p s_1 \dots s_{i-1} s_{i+1} \dots s_{j-1} s_{j+1} \dots s_q}^{k_1 \dots k_p r_1 \dots r_{i-1} r_{i+1} \dots r_{j-1} r_{j+1} \dots r_q} + \dots
 \end{aligned}$$

Las etiquetas de las deltas y de los x-RDOs presentan, como puede observarse, diferente ordenación en cada término. Esto hace que el procedimiento expuesto sea demasiado complicado cuando los operadores de densidad que se multiplican contengan muchos índices. Con objeto de paliar este inconveniente ha sido desarrollado (Planelles et al. 1990) un algoritmo gráfico de fácil utilización. Comencemos representando los RDOs mediante los siguientes grafos:

$${}^1E_x^y = \begin{array}{c} y \\ | \\ z \end{array}; \quad {}^2E_{zw}^{yx} = \begin{array}{cc} y & x \\ \square & \\ z & w \end{array}; \quad {}^3E_{zvw}^{yxt} = \begin{array}{ccc} y & x & t \\ \square & \square & \\ z & w & v \end{array}; \text{ etc.}$$

Por otra parte, mediante una diagonal simbolizaremos un delta de Kronecker involucrando los índices conectados. Es decir:

$$\begin{array}{cc} y & x \\ \square & \\ z & w \end{array} \longrightarrow \delta_{xz} \begin{array}{c} y \\ | \\ w \end{array}$$

Veamos, a continuación, cómo puede ser evaluado gráficamente el producto más sencillo que podemos considerar:

$$\Omega = {}^1E_z^y \cdot {}^1E_w^x = {}^2E_{zw}^{yx} + \delta_{xz} {}^1E_w^y. \quad \text{Gráficamente tendremos:}$$

$$\Omega = \begin{array}{c} y \\ | \\ z \end{array} \cdot \begin{array}{c} x \\ | \\ w \end{array} = \begin{array}{cc} y & x \\ \square & \\ z & w \end{array} + \begin{array}{cc} y & x \\ \square & \\ z & w \end{array}$$

Otros ejemplos, un pocos más complicados, nos permitirán inducir la regla general:

$$\begin{aligned} {}^1E_x^y {}^2E_{wv}^{xt} &= \begin{array}{c} y \\ | \\ z \end{array} \cdot \begin{array}{cc} x & t \\ \square & \\ w & v \end{array} = \begin{array}{ccc} y & x & t \\ \square & \square & \\ z & w & v \end{array} + \begin{array}{ccc} y & x & t \\ \square & \square & \\ z & w & v \end{array} + \begin{array}{ccc} y & x & t \\ \square & \square & \\ z & w & v \end{array} = \\ &= {}^3E_{zvw}^{yxt} + \delta_{xz} {}^2E_{wv}^{yt} + \delta_{tz} {}^2E_{vw}^{yx} \end{aligned}$$

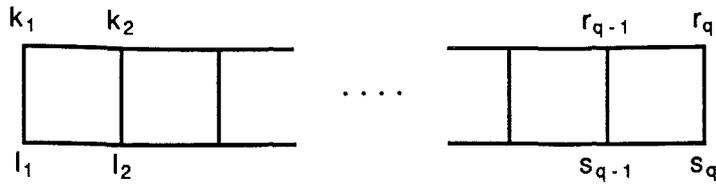
$$\begin{aligned}
{}^2E_{zw}^{yx} {}^2E_{vr}^{ts} &= \begin{array}{|c|c|} \hline y & x \\ \hline z & w \\ \hline \end{array} \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline t & s \\ \hline v & r \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline y & x & t & s \\ \hline z & w & v & r \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|c|} \hline y & x & t & s \\ \hline z & w & v & r \\ \hline \end{array} + \\
& \begin{array}{|c|c|c|} \hline y & x & t & s \\ \hline z & w & v & r \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|c|} \hline y & x & t & s \\ \hline z & w & v & r \\ \hline \end{array} + \\
& \begin{array}{|c|c|c|} \hline y & x & t & s \\ \hline z & w & v & r \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|c|} \hline y & x & t & s \\ \hline z & w & v & r \\ \hline \end{array} + \\
& \begin{array}{|c|c|c|} \hline y & x & t & s \\ \hline z & w & v & r \\ \hline \end{array} = 4E_{zwvr}^{yxts} + \delta_{tw} {}^3E_{zvr}^{yxs} + \delta_{tz} {}^3E_{vwr}^{yxs} + \delta_{sw} {}^3E_{zrv}^{yxt} + \\
& \delta_{sz} {}^3E_{rvv}^{yxt} + \delta_{tz} \delta_{sw} {}^2E_{vr}^{yx} + \delta_{tw} \delta_{sz} {}^2E_{rv}^{yx}
\end{aligned}$$

Puesto que en un mismo término de la expansión no pueden haber dos deltas de Kronecker con un índice común, todos los gráficos generados para un mismo producto pueden ser superpuestos en uno solo. Así, los dos ejemplos inmediatamente anteriores darán:

$$\begin{aligned}
{}^1E_x^y \cdot {}^2E_{wv}^{xt} &= \begin{array}{|c|c|} \hline y & x & t \\ \hline z & w & r \\ \hline \end{array} ; \\
{}^2E_{zw}^{yx} \cdot {}^2E_{vr}^{ts} &= \begin{array}{|c|c|c|} \hline y & x & t & s \\ \hline z & w & v & r \\ \hline \end{array}
\end{aligned}$$

Como regla general, para calcular un producto del tipo ${}^pE_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} \cdot {}^qE_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q}$, se procede como sigue:

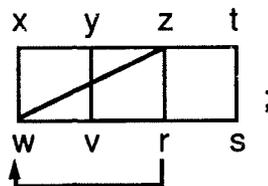
a) Dibujar y etiquetar los $p + q - 1$ cuadros del diagrama condensado



b) Unir cada uno de los aniquiladores de ${}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p}$ con todos los creadores de ${}^q E_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q}$.

c) Expandir el diagrama condensado obtenido, en términos de productos de $p+q-x$ deltas de Kronecker por operadores x -RDOs. Téngase en cuenta que cada δ_{r_i, l_j} reduce en 1 el orden del RDO; de tal forma que el índice aniquilador s_i situado debajo del creador r_i (de ${}^q E_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q}$), que desaparece en la contracción, pasa a ocupar el lugar del aniquilador l_j (de ${}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p}$) que también desaparece.

Por ejemplo en el producto ${}^2 E_{wv}^{yx} \cdot {}^2 E_{rs}^{zt}$, uno de los términos con una sola línea delta será



cuya evaluación nos dará $\delta_{zw} {}^3 E_{rvs}^{xyt}$.

Observese que, puesto que a nivel de cada término de la expansión, no pueden haber índices comunes a varios deltas; cuando se evalúen términos con más de una línea delta, nunca podrá considerarse simultáneamente dos o más líneas que tengan un punto común (es decir, un índice común). La circunstancia anterior nos permite saber de antemano cuantos términos deben aparecer con cero deltas, cuantos con un delta, cuantos con dos, etc. Así, para un producto de dos operadores de densidad reducidos tal como ${}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} \cdot {}^q E_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q}$, tendremos $\binom{q}{h} \binom{p}{h} h!$ términos h deltas (siendo $0 \leq h \leq \min(p, q)$).

Evidentemente, cuando los órdenes de los RDOs que se multipliquen sean elevados, incluso este algoritmo gráfico resulta bastante engorroso de utilizar. Ahora bien, la utilidad del mismo reside en el hecho de proporcionarnos una rutina fácilmente programable con programas de cálculo simbólico tipo MATHEMATICA , MAPLE, REDUCE, etc.

Finalmente hay que hacer notar que el producto de operadores de densidad reducidos no es conmutativo.

1.7.- PROPIEDADES GENERALES DE LAS TRAZAS DE OPERADORES DE DENSIDAD REDUCIDOS

La traza de un p-RDO es la suma de los elementos de la diagonal de la representación matricial del operador. Es decir:

$$\sum_{\Lambda} \langle \Lambda | {}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} | \Lambda \rangle$$

La anterior expresión la representaremos de forma abreviada por $\langle\langle {}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} \rangle\rangle$.

Estas trazas cumplen una serie de PROPIEDADES que a continuación pasamos a detallar:

1.7.1) La traza $\langle\langle {}^p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} \rangle\rangle$ solo será distinta de cero si $l_1 \dots l_p = \hat{P}(k_1 \dots k_p)$ (siendo \hat{P} una permutación del grupo simétrico S_p). Por tanto, cualquier traza no nula puede escribirse como

$$\langle\langle {}^p E_{\hat{P}[k_1 \dots k_p]}^{k_1 \dots k_p} \rangle\rangle.$$

1.7.2) La traza de un p-RDO es invariante con respecto a la numeración de los orbitales. Por consiguiente, solo dependerá de la ordenación relativa de las dos filas de índices. Esta circunstancia puede simbolizarse en la forma:

$$\langle\langle {}^p E_{\hat{P}[k_1 \dots k_p]}^{k_1 \dots k_p} \rangle\rangle = \langle\langle {}^p E_{\hat{P}[1 \ 2 \ 3 \dots p]}^{1 \ 2 \ 3 \dots p} \rangle\rangle$$

1.7.3) La traza $\langle\langle \text{p-RDO} \rangle\rangle$ es invariante respecto a una conjugación hermítica del operador. Por tanto:

$$\begin{aligned} \langle\langle {}^p E_{\hat{P}[k_1 \dots k_p]}^{k_1 \dots k_p} \rangle\rangle &= \langle\langle ({}^p E_{\hat{P}[k_1 \dots k_p]}^{k_1 \dots k_p})^+ \rangle\rangle = \langle\langle {}^p E_{k_1 \dots k_p}^{\hat{P}[k_1 \dots k_p]} \rangle\rangle = \\ &\langle\langle {}^p E_{\hat{P}^{-1}[k_1 \dots k_p]}^{\hat{P}^{-1}[k_1 \dots k_p]} \rangle\rangle = \langle\langle {}^p E_{\hat{P}^{-1}[k_1 \dots k_p]}^{k_1 \dots k_p} \rangle\rangle \end{aligned}$$

1.7.4) Dos trazas definidas en el mismo espacio,

$$\left\langle\left\langle \text{PE}_{\hat{P}}^{k_1 \dots k_p} [k_1 \dots k_p] \right\rangle\right\rangle \text{ y } \left\langle\left\langle \text{PE}_{\hat{Q}}^{k_1 \dots k_p} [k_1 \dots k_p] \right\rangle\right\rangle ,$$

serán iguales si las permutaciones \hat{P} y \hat{Q} pertenecen a la misma clase del grupo simétrico S_p (Planelles et al. 1990).

Si expresamos los p-RDOs en función de operadores de creación/aniquilación p-electrónicos (ver ecuación (1.37)), la propiedad anteriormente mencionada puede escribirse en la forma:

$$\left\langle\left\langle \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_p} B_{(k_1 \dots k_p)}^+(\sigma_1 \dots \sigma_p) B_{\hat{P}}[k_1 \dots k_p](\sigma_1 \dots \sigma_p) \right\rangle\right\rangle = \left\langle\left\langle \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_p} B_{(k_1 \dots k_p)}^+(\sigma_1 \dots \sigma_p) B_{\hat{Q}}[k_1 \dots k_p](\sigma_1 \dots \sigma_p) \right\rangle\right\rangle$$

(si \hat{P} y \hat{Q} pertenecen a la misma clase del grupo simétrico S_p).

O alternativamente como:

$$\varepsilon(P) \left\langle\left\langle \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_p} B_{(k_1 \dots k_p)}^+(\sigma_1 \dots \sigma_p) B_{(k_1 \dots k_p)} \hat{P}[\sigma_1 \dots \sigma_p] \right\rangle\right\rangle = \varepsilon(Q) \left\langle\left\langle \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_p} B_{(k_1 \dots k_p)}^+(\sigma_1 \dots \sigma_p) B_{(k_1 \dots k_p)} \hat{Q}[\sigma_1 \dots \sigma_p] \right\rangle\right\rangle$$

con idéntica condición para \hat{P} y \hat{Q} . Notese que $\varepsilon(P) = \varepsilon(Q)$ puesto que \hat{P} y \hat{Q} pertenecen a la misma clase.

1.7.5) Relación de independencia respecto a λ

Para una pareja dada de números cuánticos S y M , el conjunto de funciones de spin $|S M \lambda_i\rangle$ constituye una base de una representación irreducible de Sp (λ_i etiqueta cada una de las posibles funciones de spin compatibles con S y M dados).

Por otra parte, ya hemos visto - ecuación (1.37) - que un operador de densidad reducido de orden p viene dado, en función de operadores p -electrónicos de creación/anihilación spin-adaptados, por

$${}^p E_{l_1 l_2 \dots l_p}^{k_1 k_2 \dots k_p} = \sum_{S, M, \lambda} B_{(k_1 k_2 \dots k_p) S, M, \lambda}^+ B_{(l_1 l_2 \dots l_p) S, M, \lambda}$$

La relación de λ -independencia (ver Planelles et al. 1990) establece que, para unos números cuánticos S y M dados, la traza

$$\left\langle\left\langle B_{(k_1 \dots k_p) S, M, \lambda}^+ B_{(l_1 \dots l_p) S, M, \lambda} \right\rangle\right\rangle$$

es independiente de λ . Es decir:

$$\left\langle\left\langle B_{(k_1 \dots k_p) S, M, \lambda_1}^+ B_{(l_1 \dots l_p) S, M, \lambda_1} \right\rangle\right\rangle = \left\langle\left\langle B_{(k_1 \dots k_p) S, M, \lambda_2}^+ B_{(l_1 \dots l_p) S, M, \lambda_2} \right\rangle\right\rangle \quad (1.38)$$

donde λ_1 y λ_2 etiquetan a dos funciones de spin distintas, pero compatibles con los mismos S y M (y por tanto, pertenecientes a la misma representación irreducible).

1.7.6) Relación de "Freezing"

Consideremos la traza $\left\langle\left\langle B_{12;00}^+ \hat{O}(3,4,5,\dots) B_{12;00} \right\rangle\right\rangle_{N,K}$. En ella los electrones 1 y 2 constituyen un singlete ($S=0$, y por tanto $M=0$). N representa el número de electrones de los estados involucrados, K es el número de orbitales a partir de los cuales construimos los estados N -electrónicos y $\hat{O}(3,4,5,\dots)$ es

cualquier operador que afecte a los índices 3,4,5,... pero no a 1 y 2. Puede demostrarse (ver Planelles et al. 1990) que

$$\left\langle\left\langle B_{12;00}^+ \widehat{O}(3,4,5,\dots) B_{12;00} \right\rangle\right\rangle_{N,K} = \left\langle\left\langle \widehat{O}(3,4,5,\dots) \right\rangle\right\rangle_{N-2,K-1} \quad (1.39)$$

donde La traza $\left\langle\left\langle \widehat{O}(3,4,5,\dots) \right\rangle\right\rangle_{N-2,K-1}$ se evalúa, ahora, para estados con N-2 electrones , K-1 orbitales y el mismo spin total.

1.7.7) Relación del carácter

Consideremos la traza $\left\langle\left\langle \sum_{\lambda} B_{(k_1 \dots k_p)}^+ S M \lambda B \widehat{P}[k_1 \dots k_p] S M \lambda \right\rangle\right\rangle$, donde la

parte de spin es la misma en ambos operadores B^+ y B , pero los índices orbitales tienen distinta ordenación; además, el sumatorio no está extendido a S ni a M, sólo lo está a λ .

La relación del carácter (ver Planelles et al. 1990) queda reflejada en la siguiente expresión:

$$\left\langle\left\langle \sum_{\lambda} B_{(k_1 \dots k_p)}^+ S M \lambda B \widehat{P}[k_1 \dots k_p] S M \lambda \right\rangle\right\rangle = \varepsilon(\widehat{P}) \chi^S(\widehat{P}) \left\langle\left\langle B_{(k_1 \dots k_p)}^+ S M \lambda_0 B \widehat{P}[k_1 \dots k_p] S M \lambda_0 \right\rangle\right\rangle \quad (1.40)$$

donde $\varepsilon(\widehat{P})$ es la paridad de la permutación \widehat{P} , λ_0 etiqueta a una cualquiera de las funciones de spin compatibles con S y M y $\chi^S(\widehat{P})$ es la suma de los elementos de la diagonal de la representación matricial del operador \widehat{P} para la representación irreducible S; es decir, el carácter $\chi^S(\widehat{P}) = \sum_{\lambda_1} \Gamma^S(\widehat{P})_{\lambda_1 \lambda_1}$.

1.8.- CALCULO DE TRAZAS DE OPERADORES DE DENSIDAD REDUCIDOS DE ORDEN ARBITRARIO q (q -RDOs)

En este apartado vamos a centrarnos en la evaluación de trazas de q -RDOs en función del número de electrones N , del número de orbitales K y del spin total S . Por el momento solo vamos a considerar operadores sin repetición de índices, tanto a nivel de creadores como de aniquiladores. Dentro del apartado de resultados veremos cómo calcular trazas de q -RDOs cuando hay repetición de índices.

A la hora de evaluar trazas de q -RDOs sin repetición de índices, nos encontramos con dos situaciones diferentes según los operadores de densidad sean diagonales o no.

1.8.1.- Trazas de q -RDOs diagonales

Supuesto de antemano que el conjunto de aniquiladores debe coincidir con el de creadores (en caso contrario la traza del q -RDO sería nula), entendemos por q -RDO diagonal aquel en el que la ordenación del "string" aniquilador coincide con el del creador. (Por ejemplo $E_{k_1 k_2 \dots k_q}^{k_1 k_2 \dots k_q}$). La traza de este tipo de operadores es simplemente la traza de productos de números de ocupación:

$$\langle\langle E_{k_1 k_2 \dots k_q}^{k_1 k_2 \dots k_q} \rangle\rangle = \langle\langle n_1 n_2 \dots n_q \rangle\rangle \quad (1.41)$$

En lo que respecta al cálculo de esta última, puede utilizarse la siguiente fórmula:

$$\langle\langle n_1 n_2 \dots n_q \rangle\rangle_{NKS} = \sum_{j=0}^{\xi} (-1)^j \binom{q}{j} \frac{\binom{N-2j}{q-2j}}{\binom{K-j}{q-j}} D(N-2j, K-j, S) \quad (1.42)$$

donde $\xi = (q - \delta)/2$ ($\delta = 0/1$ si q es par/impar), las cantidades del tipo $\binom{a}{b}$ son números combinatorios y $D(N - 2j, K - j, S)$ es la dimensión del espacio FCI para $N-2j$ electrones, $K-j$ orbitales y spin total S . Dicha dimensión viene dada por la fórmula de Weyl-Paldus (Paldus 1974):

$$D(N, K, S) = \frac{2S+1}{K+1} \binom{K+1}{\frac{1}{2}N-S} \binom{K+1}{\frac{1}{2}N+S+1} \quad (1.43)$$

La fórmula (1.42) ha sido obtenida por nosotros mediante un proceso de inducción a partir de una fórmula recurrente (Viciano 1992) que generalizaba los resultados de Karwowski et al. (1986) relativos al cálculo de trazas de productos de números de ocupación.

1.8.2.- Trazas de q-RDOs no diagonales

Un método que permite expresar trazas de q-RDOs no diagonales como combinaciones lineales de trazas de productos de números de ocupación, ha sido desarrollado por Planelles et al. (1990). Los resultados obtenidos pueden generalizarse en la forma

$$\left\langle \left\langle E_{\hat{P}[k_1 \dots k_q]}^{k_1 \dots k_q} \right\rangle \right\rangle_{N, K, S} = \sum_{j=0}^{\xi} C_j([\hat{P}]) \left\langle \left\langle n_1 n_2 \dots n_{q-2j} \right\rangle \right\rangle_{N-2j, K-j, S} \quad (1.44)$$

donde $\xi = \frac{\text{Length}[\hat{P}] - \delta}{2}$ ($\delta = 0/1$ si $\text{Length}[\hat{P}]$ es par/impar) y $C_j([\hat{P}])$ es un coeficiente que depende del valor de j y de la clase de S_q a la que pertenece \hat{P} . Tales coeficientes han sido tabulados para $\hat{P} \in S_6$ en la citada referencia (Planelles et al. 1990).

Para el cálculo del cuarto momento de la distribución espectral de H nos son necesarios los coeficientes $C_j([\hat{P}])$ para todo $\hat{P} \in S_8$, por ello en el Apéndice 1 explicamos la metodología que conduce a la ecuación (1.44) y proporcionamos la tabla de coeficientes $C_j([\hat{P}])$ ampliada hasta dicho grupo.

1.9.- ALGUNAS PROPIEDADES CONCERNIENTES A TRAZAS DE PRODUCTOS DE RDOs

1.9.1) Para que la traza $\left\langle\left\langle \prod_{i=1}^p E_{l_1 l_2 \dots l_p}^{k_1 k_2 \dots k_p} \prod_{j=1}^q E_{s_1 s_2 \dots s_q}^{r_1 r_2 \dots r_q} \dots \right\rangle\right\rangle$ sea distinta de cero, se requiere necesariamente que

$$(l_1 l_2 \dots l_p s_1 s_2 \dots s_q \dots) = \hat{P} [k_1 k_2 \dots k_p r_1 r_2 \dots r_q \dots].$$

Siendo \hat{P} una permutación del grupo simétrico $S_{p+q+\dots}$.

1.9.2) La traza de un producto de operadores de densidad reducidos es, también, invariante con respecto al etiquetaje. Es decir:

$$\left\langle\left\langle \prod_{i=1}^p E_{l_1 l_2 \dots l_p}^{k_1 k_2 \dots k_p} \prod_{j=1}^q E_{s_1 s_2 \dots s_q}^{r_1 r_2 \dots r_q} \dots \right\rangle\right\rangle = \left\langle\left\langle \prod_{i=1}^p E_{\hat{P}[l_1 l_2 \dots l_p]}^{k_1 k_2 \dots k_p} \prod_{j=1}^q E_{\hat{P}[s_1 s_2 \dots s_q]}^{r_1 r_2 \dots r_q} \dots \right\rangle\right\rangle$$

1.9.3) La traza de un producto de RDOs es invariante respecto a una conjugación hermítica del producto de operadores. Es decir:

$$\left\langle\left\langle \prod_{i=1}^t E_{l_{i1} l_{i2} \dots l_{ip_i}}^{k_{i1} k_{i2} \dots k_{ip_i}} \right\rangle\right\rangle = \left\langle\left\langle \left(\prod_{i=1}^t E_{l_{i1} l_{i2} \dots l_{ip_i}}^{k_{i1} k_{i2} \dots k_{ip_i}} \right)^+ \right\rangle\right\rangle =$$

$$\left\langle\left\langle \prod_{i=t}^1 \left(E_{l_{i1} l_{i2} \dots l_{ip_i}}^{k_{i1} k_{i2} \dots k_{ip_i}} \right)^+ \right\rangle\right\rangle = \left\langle\left\langle \prod_{i=t}^1 E_{k_{i1} k_{i2} \dots k_{ip_i}}^{l_{i1} l_{i2} \dots l_{ip_i}} \right\rangle\right\rangle$$

donde $(l_{11} \dots l_{p1} l_{12} \dots l_{p2} \dots l_{1t} \dots l_{pt}) = \hat{P} [k_{11} \dots k_{p1} k_{12} \dots k_{p2} \dots k_{1t} \dots k_{pt}]$, o lo que es lo mismo

$$(k_{11} \dots k_{p1} k_{12} \dots k_{p2} \dots k_{1t} \dots k_{pt}) = \hat{P}^{-1} [l_{11} \dots l_{p1} l_{12} \dots l_{p2} \dots l_{1t} \dots l_{pt}] ,$$

y por tanto,

$$(k_{1t} \dots k_{pt} k_{1t-1} \dots k_{pt-1} \dots k_{11} \dots k_{p1}) = \hat{P} [l_{1t} \dots l_{pt} l_{1t-1} \dots l_{pt-1} \dots l_{11} \dots l_{p1}]$$

Siendo \hat{P} una permutación del grupo simétrico $S_{p_1+p_2+\dots+p_t}$ y \hat{P}^{-1} la permutación inversa de \hat{P} .

1.9.4) La traza de un producto de RDOs es invariante con respecto a una permutación cíclica de los operadores. En efecto:

$$\begin{aligned} & \left\langle \left\langle p E_{l_1 l_2 \dots l_p}^{k_1 k_2 \dots k_p} q E_{s_1 s_2 \dots s_q}^{r_1 r_2 \dots r_q} \dots \right\rangle \right\rangle = \\ & \sum_{\Lambda} \langle \Lambda | p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} \left(\sum_{\Lambda} | \Omega \rangle \langle \Omega | \right) q E_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q} \dots | \Lambda \rangle = \\ & \sum_{\Lambda, \Omega} \langle \Lambda | p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} | \Omega \rangle \langle \Omega | q E_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q} \dots | \Lambda \rangle = \\ & \sum_{\Lambda, \Omega} \langle \Omega | q E_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q} \dots | \Lambda \rangle \langle \Lambda | p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} | \Omega \rangle = \\ & \sum_{\Omega} \langle \Omega | q E_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q} \dots \left(\sum_{\Lambda} | \Lambda \rangle \langle \Lambda | \right) p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} | \Omega \rangle = \\ & \sum_{\Omega} \langle \Omega | q E_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q} \dots p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} | \Omega \rangle = \left\langle \left\langle E_{s_1 \dots s_q}^{r_1 \dots r_q} \dots p E_{l_1 \dots l_p}^{k_1 \dots k_p} \right\rangle \right\rangle. \end{aligned}$$

10.- EXPRESION DEL HAMILTONIANO EN SEGUNDA CUANTIFICACION

La energía de un estado propio normalizado Ψ_L coincide con el valor promedio del operador Hamiltoniano en dicho estado. Es decir:

$$E_L = \langle L | H | L \rangle = \langle L | \sum_i^N h(i) | L \rangle + \frac{1}{2} \langle L | \sum_{i,j}^N h_2(i,j) | L \rangle \quad (1.45)$$

donde $h(i) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(i)$ y $h_2(i,j) = \frac{e^2}{r_{i,j}}$ *

El valor esperado de un operador p-electrónico a puede ponerse en función de la matriz de densidad reducida de orden p según (McWeen1960):

$$\begin{aligned} \langle L | \sum_{\{p\}} Q(1,2,\dots,p) | L \rangle = \\ \int [Q(1,2,\dots,p) \Gamma_{LL}^{(p)}(1',2',\dots,p' | 1,2,\dots,p)]_{1' \rightarrow 1, \dots, p' \rightarrow p} d\tau_1 \dots d\tau_p \equiv \\ \text{Tr} [Q(1,2,\dots,p) \Gamma_{LL}^{(p)}(1',2',\dots,p' | 1,2,\dots,p)] \end{aligned} \quad (1.46)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (1.46), podemos escribir la ecuación (1.45) como

$$\begin{aligned} E_L = \int [h(1) \Gamma_{LL}(r_1 | r_1)]_{r_1 \rightarrow r_1} d r_1 + \\ \frac{1}{2} \int [g(1,2) \Gamma_{LL}^{(2)}(r_1 r_2 | r_1 r_2)]_{r_1 \rightarrow r_1, r_2 \rightarrow r_2} d r_1 d r_2 \end{aligned} \quad (1.47)$$

Puesto que consideremos el Hamiltoniano H libre de spin, $\Gamma_{LL}(r_1 | r_1)$ y $\Gamma_{LL}^{(2)}(r_1 r_2 | r_1 r_2)$ serán, respectivamente, las matrices de densidad reducidas libres de spin de orden uno y dos.

De acuerdo con las ecuaciones (1.29) y (1.31), las matrices anteriores pueden escribirse, en Segunda Cuantificación, como:

$$\Gamma_{LL}(r'_1|r_1) = \sum_{i,j} \langle L | \sum_{\sigma_1}^2 b_{i\sigma_1}^+ b_{j\sigma_1} | L \rangle \phi_i^*(r'_1) \phi_j(r_1) \quad (1.48)$$

$$\Gamma_{LL}^2(r'_1 r'_2 | r_1 r_2) = \sum_{i,j,k,l} \langle L | \sum_{\sigma_1 \sigma_2}^2 b_{i\sigma_1}^+ b_{k\sigma_2}^+ b_{l\sigma_2} b_{j\sigma_1} | L \rangle \phi_i^*(r'_1) \phi_k^*(r'_2) \phi_l(r_2) \phi_j(r_1) \quad (1.49)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.48) y (1.49) en la ecuación (1.47) tenemos

$$E_L = \sum_{i,j} \langle L | \sum_{\sigma_1}^2 b_{i\sigma_1}^+ b_{j\sigma_1} | L \rangle \int \phi_i^*(r_1) \phi_j(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle L | \sum_{\sigma_1 \sigma_2}^2 b_{i\sigma_1}^+ b_{k\sigma_2}^+ b_{l\sigma_2} b_{j\sigma_1} | L \rangle \int \phi_i^*(r_1) \phi_k^*(r_2) \phi_l(r_2) \phi_j(r_1) dr_1 dr_2 \quad (1.50)$$

Por otra parte, si tenemos en cuenta que

$$\int \phi_i^*(r_1) \phi_j(r_1) dr_1 = h_{ij} \quad \text{y} \quad \int \phi_i^*(r_1) \phi_k^*(r_2) \phi_l(r_2) \phi_j(r_1) dr_1 dr_2 = (ij|kl),$$

la ecuación (1.50) puede ser escrita en la forma

$$E_L = \langle L | \sum_{i,j} h_{ij} \sum_{\sigma_1}^2 b_{i\sigma_1}^+ b_{j\sigma_1} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} (ij|kl) \sum_{\sigma_1 \sigma_2}^2 b_{i\sigma_1}^+ b_{k\sigma_2}^+ b_{l\sigma_2} b_{j\sigma_1} | L \rangle \quad (1.51)$$

de donde podemos identificar el Hamiltoniano H como

$$H = \sum_{i,j} h_{ij} \sum_{\sigma_1}^2 b_{i\sigma_1}^+ b_{j\sigma_1} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} (ij|kl) \sum_{\sigma_1 \sigma_2}^2 b_{i\sigma_1}^+ b_{k\sigma_2}^+ b_{l\sigma_2} b_{j\sigma_1} \quad (1.52)$$

La ecuación (1.52) puede ser compactada mediante la utilización del operador unidad:[†]

$$\hat{1} = \frac{1}{N-1} \sum_k \sum_{\sigma_2}^2 b_{k\sigma_2}^+ b_{k\sigma_2} \quad (1.53)$$

En efecto, si llevamos (1.53) a la ecuación (1.52) obtenemos

$$H = \sum_{i,j,k} h_{ij} \frac{1}{N-1} \sum_{\sigma_1\sigma_2}^2 b_{i\sigma_1}^+ b_{k\sigma_2}^+ b_{k\sigma_2} b_{j\sigma_1} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} (ij|kl) \sum_{\sigma_1\sigma_2}^2 b_{i\sigma_1}^+ b_{k\sigma_2}^+ b_{l\sigma_2} b_{j\sigma_1}$$

expresión que puede escribirse como

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \left[\frac{1}{N-1} (h_{ij}\delta_{kl} + h_{kl}\delta_{ij}) + (ij|kl) \right] \sum_{\sigma_1\sigma_2}^2 b_{i\sigma_1}^+ b_{k\sigma_2}^+ b_{l\sigma_2} b_{j\sigma_1} \quad (1.54)$$

La ecuación anterior aún puede compactarse más teniendo en cuenta que

$${}^2E_{jl}^{ik} = \sum_{\sigma_1\sigma_2}^2 b_{i\sigma_1}^+ b_{k\sigma_2}^+ b_{l\sigma_2} b_{j\sigma_1} \quad (1.55)$$

$$y \quad \frac{1}{N-1} (h_{ij}\delta_{kl} + h_{kl}\delta_{ij}) + (ij|kl) =$$

$$\frac{1}{N-1} \left(\langle \phi_i(1) | h_1(1) | \phi_j(1) \rangle \langle \phi_k(2) | \phi_l(2) \rangle + \langle \phi_k(2) | h_1(2) | \phi_l(2) \rangle \langle \phi_i(1) | \phi_j(1) \rangle \right) +$$

$$\langle \phi_i(1) \phi_k(2) | h_2(1,2) | \phi_l(2) \phi_j(1) \rangle =$$

$$\langle \phi_i(1) \phi_k(2) | \frac{1}{N-1} (h_1(1) + h_1(2)) | \phi_l(2) \phi_j(1) \rangle + \langle \phi_i(1) \phi_k(2) | h_2(1,2) | \phi_l(2) \phi_j(1) \rangle =$$

$$\langle \phi_i(1) \phi_k(2) | \frac{1}{N-1} (h_1(1) + h_1(2)) + h_2(1,2) | \phi_l(2) \phi_j(1) \rangle =$$

[†] Si comparamos la ecuación (1.53) con la (1.20), vemos que en (1.53) aparte de explicitar el spin, aparece el factor 1/N-1 en lugar de 1/N que aparece en (1.20). Esto es así ya que el operador unidad está definido aquí para actuar sobre estados de N-1 electrones.

$$\langle \phi_i(1) \phi_k(2) | h(1,2) | \phi_l(2) \phi_j(1) \rangle \equiv \{ij|kl\} \quad (1.56)$$

Llevando las ecuaciones (1.55) y (1.56) a la expresión (1.54), se llega finalmente a

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \{ij|kl\}^2 E_{ji}^{ik} \quad (1.57)$$

De acuerdo con la ecuación (1.57) la potencia enésima del operador Hamiltoniano puede expresarse como:

$$H^n = \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}} \sum_{\{j\}} \sum_{\{k\}} \sum_{\{l\}} \prod_{q=1}^n \{i_q j_q | k_q l_q\} \prod_{q=1}^n {}^2 E_{j_q l_q}^{i_q k_q} \quad (1.58)$$

donde $\sum_{\{i\}}$ representa $\sum_{i_1 i_2 \dots i_n}$ (análogamente para el resto de sumatorios).

La representación matricial de H^n vendrá dada por

$$\langle \Lambda | H^n | \Omega \rangle = \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}} \sum_{\{j\}} \sum_{\{k\}} \sum_{\{l\}} \prod_{q=1}^n \{i_q j_q | k_q l_q\} \langle \Lambda | \prod_{q=1}^n {}^2 E_{j_q l_q}^{i_q k_q} | \Omega \rangle$$

y por tanto, la traza de H^n será

$$\text{Tr}(H^n) = \langle \Lambda | H^n | \Omega \rangle_{\Omega = \Lambda} =$$

$$\frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}} \sum_{\{j\}} \sum_{\{k\}} \sum_{\{l\}} \prod_{q=1}^n \{i_q j_q | k_q l_q\} \sum_{\Lambda} \langle \Lambda | \prod_{q=1}^n {}^2 E_{j_q l_q}^{i_q k_q} | \Lambda \rangle$$

expresión que podemos escribir como

$$\langle\langle H^n \rangle\rangle = \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}}^{\infty} \sum_{\{j\}}^{\infty} \sum_{\{k\}}^{\infty} \sum_{\{l\}}^{\infty} \prod_{q=1}^n \{i_q j_q | k_q l_q\} \left\langle \left\langle \prod_{q=1}^n 2 E_{j_q l_q}^{i_q k_q} \right\rangle \right\rangle \quad (1.59)$$

RESULTADOS Y DISCUSION

TEOREMAS BASICOS Y
FORMULACION GENERAL

(CAPITULO 2)

2.1.- INTRODUCCION

En primer lugar vamos a incluir un resumen de aquellas definiciones, notación y propiedades básicas necesarias para el desarrollo de la presente sección. Algunas ya han aparecido dispersas a lo largo del capítulo anterior, pero hemos creído oportuno incluirlas aquí en aras de una mayor claridad.

Recordemos que estamos interesados en el estudio del espectro de autovalores del Hamiltoniano N-electrónico determinado en el el espacio FCI. Dicho operador, dentro del formalismo de la Segunda Cuantificación, viene dado por

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^K \{ij|kl\} {}^2E_{jl}^{ik}$$

donde $\{ij|kl\} \equiv \langle \phi_i(1)\phi_k(2) | h(1,2) | \phi_l(2)\phi_j(1) \rangle$ son integrales bielectrónicas generalizadas y ${}^2E_{jl}^{ik} = \sum_{\sigma_1\sigma_2} b_{i\sigma_1}^+ b_{k\sigma_2}^+ b_{l\sigma_2} b_{j\sigma_1}$ son operadores de densidad reducidos de segundo orden (2-RDOs).

El operador $h(1,2)$ viene definido como

$$h(1,2) = \frac{1}{N-1} (h_1(1) + h_1(2)) + h_2(1,2) ,$$

donde h_1 y h_2 describen, respectivamente, las interacciones de una y dos partículas.

El carácter hermítico del operador $h(1,2)$, unido al hecho de que $h(1,2) = h(2,1)$, dan lugar (Karwowski et al. 1986) a las siguientes simetrías en las integrales bielectrónicas generalizadas:

$$\{ij|kl\} = \{ji|lk\} \quad \text{y} \quad \{ij|kl\} = \{kl|ij\} \quad (2.1)$$

La potencia n-ésima del operador Hamiltoniano - ecuación (1.58) - puede ser escrita como

$$H^n = \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}}^K \sum_{\{j\}}^K \sum_{\{k\}}^K \sum_{\{l\}}^K \left\{ \begin{matrix} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ j_1 l_1, j_2 l_2, \dots, j_n l_n \end{matrix} \right\} \left\langle \begin{matrix} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ j_1 l_1, j_2 l_2, \dots, j_n l_n \end{matrix} \right\rangle \quad (2.2)$$

donde $\sum_{\{i\}}^K$ representa $\sum_{i_1 i_2 \dots i_n}^K$ y

$$\left\{ \begin{array}{c} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ j_1 l_1, j_2 l_2, \dots, j_n l_n \end{array} \right\} = \prod_{q=1}^n \{i_q j_q | k_q l_q\} \quad (2.3a)$$

$$\left\langle \begin{array}{c} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ j_1 l_1, j_2 l_2, \dots, j_n l_n \end{array} \right\rangle = \prod_{q=1}^n 2 E_{j_q l_q}^{i_q k_q} \quad (2.3b)$$

Las funciones N-electrónicas $|\lambda; S M, I\rangle$ adoptadas como base del espacio FCI, las escribimos como - ecuación (I-6) - :

$$|\lambda; S M I\rangle = C_\lambda \hat{A} [|\lambda; S M I\rangle].$$

Un elemento perteneciente a la diagonal de la representación matricial de cualquier producto de 2-RDOs resulta igual a cero, a no ser que el conjunto de todos los índices superiores (creadores) en el producto coincida con el de los índices inferiores (aniquiladores). Por tanto, según esto y de acuerdo con con la ecuación (2.2), el valor esperado de H^n puede ser escrito en la forma:

$$\langle H \rangle_{Av}^n = \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}}^K \sum_{\{j\}}^K \sum_{\hat{P} \in S_{2n}}^{(2n)!} \left\langle \begin{array}{c} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ \hat{P}[i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \end{array} \right\rangle_{Av} \quad (2.4)$$

donde el último sumatorio se extiende sobre las $(2n)!$ permutaciones de los índices inferiores y $\langle \theta \rangle_{Av}$ representa el valor esperado, $\langle \Lambda | \theta | \Lambda \rangle_{Av}$, del operador θ en un estado $|\Lambda\rangle$ dado.

La traza de H^n viene dada, pues, por la expresión:

$$\text{Tr}H^n = \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}}^K \sum_{\{j\}}^K \sum_{\hat{P} \in S_{2n}}^{(2n)!} \left\{ \begin{matrix} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ \hat{P} [i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \end{matrix} \right\} \left\langle \left\langle \begin{matrix} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ \hat{P} [i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \end{matrix} \right\rangle \right\rangle \quad (2.5)$$

donde con $\langle\langle \rangle\rangle$ denotamos traza.

A la vista de la ecuación (2.5), inferimos que un escollo básico a superar, en la obtención de $\text{Tr}H^n$, es el cálculo de trazas de productos de operadores de densidad; así como el estudio de sus propiedades, con objeto de conseguir algún tipo de factorización en la ecuación (2.5) que nos permita simplificar su evaluación práctica. El presente capítulo recoge nuestros resultados a este respecto. Hemos podido desarrollar, proponer y demostrar una serie de teoremas que simplifican enormemente la evaluación de la ecuación (2.5), permitiendo el desarrollo de un formalismo para la evaluación práctica de los momentos de la distribución espectral de un Hamiltoniano general expandido en un espacio FCI. Dicho formalismo se desarrolla en lo que resta de este capítulo, así como en los subsiguientes.

2.2.- CONCEPTO DE ENGANCHE EN PRODUCTOS DE RDOs. NUEVA FORMULACION DEL TEOREMA DE WICK

En este apartado vamos a introducir un nuevo y útil concepto que denominamos "enganche". Asimismo, basado en el concepto anterior, veremos una nueva y sencilla formulación del teorema de Wick, ligada a aquellos productos de RDOs en los que, tanto a nivel del conjunto global de creadores como de aniquiladores, no existe repetición alguna de índices .

Supongamos un producto de p_i -RDOs tal como

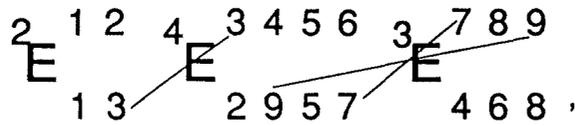
$$\prod_i^n p_i E_{B_i}^{A_i} \quad (2.6)$$

donde

- A_i y B_i son "strings" de p_i índices.
- No existe repetición de índices a nivel del conjunto total de creadores ni de aniquiladores.
- El conjunto total de aniquiladores coincide, salvo en la ordenación, con el de creadores. Es decir: $\cup_i B_i = \hat{P} [\cup_i A_i]$, siendo \hat{P} una permutación de S_N (con $N = \sum_{i=1}^n p_i$) que representa la ordenación relativa del total de aniquiladores

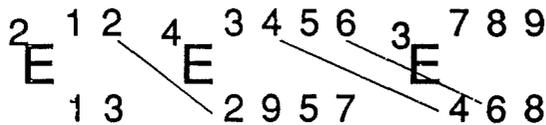
respecto de los creadores. (No perdamos de vista que un objetivo inmediato es el cálculo de trazas de productos de operadores de densidad, y estas son nulas siempre que no se cumpla el requisito anterior).

En estas condiciones, un índice e estará asociado a un **enganche superior** entre dos operadores p_i -RDO y p_j -RDO ($i < j$) del producto (2.6), cuando e sea aniquilador en p_i -RDO y creador en p_j -RDO. Notese que si dibujamos un segmento que conecte e en los dos operadores de densidad (p_i -RDO y p_j -RDO), tal segmento tendrá pendiente positiva. Por ejemplo en el producto



existen tres enganches superiores localizados en los índices 3, 7 y 9.

De forma análoga podemos definir un **enganche inferior**. Un índice e estará asociado a un **enganche inferior** entre dos operadores p_i -RDO y p_j -FIDO ($i < j$) del producto (2.6), cuando e sea creador en p_i -RDO y aniquilador en p_j -RDO. En este tipo de enganche, contrariamente al anterior, un segmento que conecte el índice de enganche en los dos operadores p_i -RDO y p_j -RDO, tendrá pendiente negativa. Tomando como ejemplo el mismo producto de RDOs que antes; es decir,



observamos tres enganches inferiores localizados en los índices 2,4 y 6.

Con la restricciones impuestas, un producto de p_i -RDOs correspondiente a un N dado ($N = \sum_{i=1}^n p_i$), puede ser etiquetado mediante la partición de N [$p_1 p_2 p_3$

... p_n] y la permutación $\hat{P} \in S_N$. Por ejemplo, $\{ [325], \hat{P} = (13729)(48) \}$ representa†

$$a \quad {}^3 E_{397}^{123} \cdot {}^2 E_{85}^{45} \cdot {}^5 E_{624110}^{678910} .$$

Con vistas a una posterior aplicación del concepto de enganche, nos interesa poder determinar directamente de \hat{P} , aquellos índices sobre los que recaen enganches. Al objeto de conseguir una regla sencilla, tengamos en cuenta los dos puntos siguientes:

1) Definimos un contador C_S que represente la suma acumulada de los términos de la partición [$p_1 p_2 p_3 \dots p_n$]. Es decir:

† Cuando expresamos una permutación como productos de ciclos, adoptaremos el convenio de situar, en cada ciclo, el índice más pequeño en primera posición. Además, los ciclos los escribiremos siempre en orden decreciente de longitud.

$$C_s = \sum_i^{s \leq n} p_i \quad (\text{siendo } C_0 = 0) \quad (2.7)$$

II) En virtud del punto anterior, los N índices de un producto, tal como (2.6), pueden ser clasificados en n clases distintas según:

$$\text{clase } k = \{ x / c_{k-1} < x \leq c_k \} \quad (2.8)$$

REGLA.- Cuando en un ciclo (integrante de la permutación \hat{P}) tengamos dos índices consecutivos (.. ab ..) tales que $a \in$ clase h y $b \in$ clase q, diremos que:

- b corresponde a un enganche superior si $h < q$
- b corresponde a un enganche inferior si $h > q$

En la permutación, los enganches superiores los simbolizaremos con un punto situado en la parte superior del índice ($\overset{\cdot}{e}$) y los inferiores con un punto en la parte inferior ($\underset{\cdot}{e}$).

Observese que el primer índice de un ciclo, por ser el más pequeño (ver nota al pie †), nunca podrá ser asociado a un enganche superior. En cambio, sobre él, sí podrá recaer la responsabilidad de un enganche inferior (téngase en cuenta , al aplicar la regla, que al último índice de un ciclo, le sigue el primero del mismo ciclo).

Ejemplo.- El producto ${}^3 E_{397}^{123} \cdot {}^2 E_{85}^{45} \cdot {}^5 E_{624110}^{678910}$ puede ser inambiguamente etiquetado como $\{ [3,2,5], \hat{P} = (13729)(48) \}$.

Según la ecuación (2.7) tenemos $C_1 = 3$, $C_2 = 3+2 = 5$ y $C_3 = 3+2+5 = 10$. Si ahora aplicamos la expresión (2.8), obtenemos:

$$\text{clase1} = \{1,2,3\}; \quad \text{clase2} = \{4,5\}; \quad \text{clase3} = \{6,7,8,9,10\}$$

Por tanto, aplicando la regla dada, obtenemos los siguientes enganches para el producto del ejemplo : $\hat{P} = (1\dot{3}\dot{7}2\dot{9})(4\dot{8})$

Puesto que el operador Hamiltoniano lo hemos podido escribir en función únicamente de operadores 2-RDOs (ver ecuación (1.16)), los productos de operadores de densidad que aparecerán en las trazas de H^n serán del tipo ${}^2E {}^2E \dots {}^2E$ (n veces). Por tanto, en estos casos la clasificación de los $2n$ índices del producto ${}^2E_{\hat{P}[12]}^{12} {}^2E_{34}^{34} \dots {}^2E_{2n-1, 2n}^{2n-1, 2n}$, puede ser simplificada en la forma siguiente:

$$\text{clase } i = \{ 2i - 1, 2i \}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2.9)$$

La regla para localizar los índices de enganche, directamente de la permutación, queda exactamente igual que antes.

Localicemos, como ejemplo, los enganches superiores e inferiores en la permutación representativa del producto de operadores 2-RDOs siguiente:

$${}^2E_{35}^{12} {}^2E_{26}^{34} {}^2E_{14}^{56}$$

La correspondiente permutación será (1325)(46). De acuerdo con la regla dada, tendremos enganches superiores en 3, 5 y 6, y enganches inferiores en 1, 2 y 4. Por tanto, marcando los índices de enganche

$$\hat{P} = (1\dot{3}\dot{2}\dot{5})(4\dot{6})$$

A continuación vamos a ver cómo el concepto de enganche superior, nos permite obtener un nuevo y sencillo modo de utilizar el teorema de Wick en productos de p_i -RDOs susceptibles de ser etiquetados mediante la partición $[p_1 p_2 p_3 \dots p_n]$ y la permutación $\hat{P} \in S_N$.

Una vez determinados, y marcados en \hat{P} , los m índices responsables de enganches superiores, podemos expresar un producto de p_i -RDOs -tal como (2.6)- mediante una expansión combinatorial de operadores de densidad de orden $N-x$ ($x = 0, 1, 2, \dots, m$). Estos últimos pueden ser obtenidos directamente de la

permutación \hat{P} , eliminando, una a una, todas las combinaciones posibles de los índices marcados (\dot{e}).

Notese que para eliminar x índices de los m con enganche superior, tenemos $\binom{m}{x}$ posibles combinaciones. Por tanto, en la expansión de Wick correspondiente al producto (2.6) tendremos, también, $\binom{m}{x}$ operadores de densidad del tipo $N-x E_{\hat{P}_{x,y}^{Z_{x,y}}}$, donde:

— $Z_{x,y}$ (con $y = 1, 2, \dots, \binom{m}{x}$) es el "string" que resulta de $A_1 A_2 \dots A_n$ cuando se elimina una de entre las $\binom{m}{x}$ posibles combinaciones de x índices.

— $\hat{P}_{x,y}$ es una permutación que representa la ordenación relativa de los $N-x$ aniquiladores frente a los mismos creadores en $N-x E_{\hat{P}_{x,y}^{Z_{x,y}}}$. $\hat{P}_{x,y} \in G_{N-x}$ (siendo G_{N-x} un grupo isomorfo a S_{N-x}) se obtiene directamente de \hat{P} sin más que eliminar una determinada combinación de x índices (de los m que llevan punto).

El número total de términos que contenga la expansión del producto $\prod_i P_i E_{B_i}^{A_i}$ vendrá dada por $\sum_{x=0}^m \binom{m}{x} = 2^m$.

Con la terminología expresada anteriormente, la expansión de Wick para un producto tal como (2.6) (con las mismas restricciones) vendrá dado por

$$\prod_i P_i E_{B_i}^{A_i} = \sum_{x=0}^m \sum_{y=1}^{\binom{m}{x}} N-x E_{\hat{P}_{x,y}^{Z_{x,y}}} \quad (2.10)$$

Veamos, como ejemplo, el producto ${}^3E_{397}^{123} \cdot {}^2E_{85}^{45} \cdot {}^5E_{624110}^{678910}$. Para él ya hemos visto que $\widehat{P} = (1\dot{3}7\dot{2}9)(4\dot{8})$. Por tanto:

$$\begin{aligned}
 & {}^3E_{397}^{123} \cdot {}^2E_{85}^{45} \cdot {}^5E_{624110}^{678910} = [(1\ 3\ 7\ 2\ 9)(4\ 8)]_{10E} && x = 0 \text{ índices eliminados,} \\
 & && \binom{3}{0} = 1 \text{ término.} \\
 & + [(1\ 3\ 2\ 9)(4\ 8)]_{9E} + [(1\ 3\ 7\ 2)(4\ 8)]_{9E} + [(1\ 3\ 7\ 2\ 9)]_{9E} && x=1 \text{ índice eliminado,} \\
 & && \binom{3}{1} = 3 \text{ términos.} \\
 & + [(1\ 3\ 2)(4\ 8)]_{8E} + [(1\ 3\ 2\ 9)]_{8E} + [(1\ 3\ 7\ 2)]_{8E} && x=2 \text{ índices eliminados,} \\
 & && \binom{3}{2} = 3 \text{ términos.} \\
 & + [(1\ 3\ 2)]_{7E} && x=3 \text{ índices eliminados,} \\
 & && \binom{3}{3} = 1 \text{ término.}
 \end{aligned}$$

donde, por ejemplo

$$[(1\ 3\ 2)(4\ 8)]_{8E} = \dagger = {}^8E_{(132)(48)[123456810]}^{1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\ 8\ 10} = {}^8E_{3\ 1\ 2\ 8\ 5\ 6\ 4\ 10}^{1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\ 8\ 10}$$

† Puesto que $\widehat{P}'_{x,y} = (132)(48)$ y $\widehat{P} = (13729)(48)$, los índices eliminados han sido 7 y 9. Por eso, dichos índices no aparecen en el correspondiente 8-RDO.

2.3.- TRAZAS DE PRODUCTOS DE OPERADORES DE DENSIDAD

Ya hemos visto en el capítulo 1 que cuando calculamos trazas de productos de operadores de densidad, la numeración de los orbitales es irrelevante. Por tanto, asumiremos (siempre que no se diga lo contrario) que los índices de la fila superior de los productos de RDOs están en un orden determinado (en orden ascendente cuando etiquetamos con números). De esta forma, las trazas de productos de operadores RDOs dependerán únicamente de la ordenación de aniquiladores.

A continuación estudiaremos separadamente los casos en que no exista/exista ninguna etiqueta repetida† a nivel de índices de una misma fila.

2.3.1.- Trazas de productos de RDOs sin repetición de índices

En este apartado supondremos que todos los índices de una misma fila son distintos. Es decir, se trata de considerar trazas de productos de p_i -RDOs tales como (2.6) (y con las restricciones allí impuestas). Ya hemos visto que un producto de este tipo puede ser etiquetado por la partición $[p_1, p_2, \dots, p_n]$ y la permutación \hat{P} que refleja la ordenación del conjunto total de aniquiladores frente a creadores ($\hat{P} \in S_N$, siendo $N = \sum_i p_i$ y n el número de p_i -RDOs que integran el producto). Por tanto, podemos representar una traza de este tipo como

$$\langle\langle [p_1, p_2, \dots, p_n], \hat{P} \rangle\rangle = \left\langle\left\langle \prod_i^{p_i} E_{B_i}^{A_i} \right\rangle\right\rangle \quad (2.11)$$

Ahora bien, una vez delimitado el problema, la partición $[p_1, p_2, \dots, p_n]$ será una constante en todo él (por ejemplo, en el caso del cálculo de trazas de H^n , $[p_1,$

† Puesto que una condición necesaria para que una traza de productos de RDOs sea no nula, es que el conjunto de aniquiladores coincida, salvo en la ordenación, con el de creadores; cualquier repetición de índices debe ocurrir simultáneamente en el colectivo de creadores y aniquiladores.

$p_2, \dots, p_n] = [2, 2, \dots, 2]$). Por consiguiente, a partir de ahora ya no la reflejaremos en el etiquetaje; y así, reescribiremos la ecuación (2.11) como

$$\langle\langle \hat{P} \rangle\rangle = \left\langle\left\langle \prod_i^n p_i E_{B_i}^{A_i} \right\rangle\right\rangle. \quad (2.12)$$

Con objeto de dividir los $N!$ productos $\prod_i^n p_i E_{B_i}^{A_i}$ en clases de equivalencias,

conteniendo cada una de ellas productos con igual trazas, tengamos en cuenta los dos puntos siguientes:

I) Dos operadores de densidad reducidos del mismo orden, ${}^p E_{\hat{P}[ijk\dots]}^{ijk\dots}$ y ${}^p E_{\hat{Q}[ijk\dots]}^{ijk\dots}$ (\hat{P} y $\hat{Q} \in S_p$), tienen la misma traza ,

$$\left\langle\left\langle {}^p E_{\hat{P}[ijk\dots]}^{ijk\dots} \right\rangle\right\rangle = \left\langle\left\langle {}^p E_{\hat{Q}[ijk\dots]}^{ijk\dots} \right\rangle\right\rangle,$$

si \hat{P} y \hat{Q} pertenecen a la misma clase del grupo simétrico S_p (Planelles 1990).

II) El teorema de Wick visto en el apartado 2.2 y resumido mediante la ecuación (2.10). Recuerdese que dicho teorema nos permite expandir un producto de p_i -

RDOs, tal como $\prod_i^n p_i E_{B_i}^{A_i}$, en sumas de RDOs de órdenes $N, N-1, N-2, \dots$ (siendo

$$N = \sum_i^n p_i).$$

Teniendo en cuenta los dos puntos anteriores (I y II) el siguiente lema es inmediato:

LEMA 1.- Dos trazas $\langle\langle \hat{P} \rangle\rangle$ y $\langle\langle \hat{Q} \rangle\rangle$, definidas según la ecuación (2.12) y con las mismas limitaciones impuestas a (2.6), serán iguales si las expansiones de Wick

de $\prod_i^n p_i E_{B_i}^{A_i}$ (con $UB_i = \hat{P} [UA_i]$) y de $\prod_i^n p_i E_{B_i}^{A_i}$ (con $UB_i = \hat{Q} [UA_i]$) tienen la

misma forma; es decir, constan del mismo número y tipo de RDOs poseyendo, uno a uno, la misma estructura cíclica.

El anterior criterio de igualdad entre trazas de productos de p_i -RDOs puede ser simplificado, y a su vez más operativo, utilizando el concepto de enganche superior. Puesto que, según hemos visto en el apartado 2.2, una expansión de Wick, de un determinado producto de p_i -RDOs, viene determinada por el número y disposición de enganches superiores; el siguiente teorema, concerniente a trazas de productos de p_i -RDOs, es consecuencia directa del LEMA 1.

TEOREMA 1.- Sean $\prod_i^n p_i E_{B_i}^{A_i}$ (con $UB_i = \hat{P} [UA_i]$) y $\prod_i^n p_i E_{B_i}^{A_i}$ (con $UB_i = \hat{Q} [UA_i]$)

dos productos de arbitrarios p_i -RDOs, pertenecientes a la misma partición $[p_1, p_2, \dots, p_n]$ y sin repetición de índices a nivel de una misma fila.

En estas condiciones, si \hat{P} y \hat{Q} pertenecen a la misma clase del grupo simétrico S_N (donde $N = \sum_i p_i$) y si en $\langle\langle \hat{P} \rangle\rangle$ y $\langle\langle \hat{Q} \rangle\rangle$ (definidas según la ecuación (2.12)) el número de enganches superiores, en los correspondientes ciclos, es el mismo; entonces $\langle\langle \hat{P} \rangle\rangle = \langle\langle \hat{Q} \rangle\rangle$.

Como consecuencia de este teorema y para una determinada partición $[p_1, p_2, \dots, p_n]$, podemos representar una traza de productos de p_i -RDOs indicando únicamente la estructura cíclica de la permutación y el número de enganches superiores en cada ciclo.

Por ejemplo, a nivel de productos de 2-RDOs,

$$\langle\langle {}^2E_{35}^{12} {}^2E_{26}^{34} {}^2E_{14}^{56} \rangle\rangle \equiv \text{Tr} [{}^2E_{35}^{12} {}^2E_{26}^{34} {}^2E_{14}^{56}] \equiv$$

$$\langle\langle (1 \overset{\cdot}{3} 2 \overset{\cdot}{5}) (4 \overset{\cdot}{6}) \rangle\rangle \equiv \langle\langle 4_2 2_1 \rangle\rangle$$

Podemos encontrar 48 trazas iguales, todas ellas compatibles con $\langle\langle 4_2 2_1 \rangle\rangle$.
 Algunas son:

$$\langle\langle (1 \dot{3} 2 \dot{5}) (4 \dot{6}) \rangle\rangle, \langle\langle (1 \dot{5} 2 \dot{3}) (4 \dot{6}) \rangle\rangle, \langle\langle (1 \dot{3} \dot{5} 2) (4 \dot{6}) \rangle\rangle,$$

$$\langle\langle (1 \dot{4} 3 \dot{6}) (2 \dot{5}) \rangle\rangle, \text{etc.}$$

2.3.2.- Trazas de productos de 2-RDOs con repetición de índices

En este apartado vamos a considerar el caso en el que al menos uno de los índices de una misma fila correspondiente a un producto de RDOs aparezca más de una vez. Demostraremos que la traza de un producto de este tipo puede ser expresada como suma de trazas de productos en los que no hay repetición de índices. Para conseguir este propósito, comenzaremos formulando dos lemas concernientes a trazas de operadores de densidad reducidos de orden arbitrario.

LEMA 2.- Sea Z un arbitrario "string" de p índices. Si $S_r \subset S_p$, $\hat{R} \in S_r$, $\hat{P} \in S_p$ y $r > 2$, entonces

$$\sum_{\hat{R} \in S_r \subset S_p} \left\langle \left\langle {}^p E_{\hat{R}[\hat{P}Z]}^Z \right\rangle \right\rangle = 0 \quad (2.13)$$

Para demostrar este lema partimos de la ecuación (32) de Planelles et al. (1990) (o también ecuación (a1.1)):

$$\left\langle \left\langle {}^p E_{\hat{R}[\hat{P}Z]}^Z \right\rangle \right\rangle = \varepsilon(\hat{P} \hat{R}) \sum_S \chi^{\Gamma(S)}(\hat{P} \hat{R}) \left\langle \left\langle \sum_{|M| \leq S} B_{Z,SMI}^+ B_{Z,SMI} \right\rangle \right\rangle \quad (2.14)$$

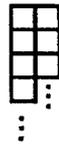
donde $\hat{P}, \hat{R} \in S_p$, $\varepsilon(\hat{P} \hat{R}) = (-1)^q$ es la paridad de la permutación $\hat{P} \hat{R}$ y $B_{Z,SMI}^+ / B_{Z,SMI}$ es un operador creador/aniquilador de un estado spin-adaptado constituido por p partículas (para más detalles ver Planelles et al. 1990, Planelles and Karwowski 1992). En la ecuación (2.14) $\Gamma(S)$ es una representación irreducible de S_p correspondiente al spin S y, en consecuencia, a un diagrama de Young con a lo sumo dos filas :

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \dots$$

De la ecuación (2.14) se infiere que:

$$\sum_{\hat{R} \in S_r \subset S_p} \left\langle \left\langle {}^p E_{\hat{R}[\hat{P}Z]}^Z \right\rangle \right\rangle = \sum_S \left\langle \left\langle \sum_{|M| \leq S} B_{Z,SMI}^+ B_{Z,SMI} \right\rangle \right\rangle \sum_{\hat{R} \in S_r} \chi^{\tilde{\Gamma}(S)}(\hat{P} \hat{R}) \quad (2.15)$$

donde $\tilde{\Gamma}(S)$ es la representación conjugada a $\Gamma(S)$; y por ello, correspondiente a un diagrama de Young con, a lo sumo, dos columnas:



A continuación, elegimos la base para la representación $\tilde{\Gamma}(S)$ de tal forma que, para $\hat{R} \in S_r \subset S_p$, la correspondiente representación matricial esté bloqueada (cada bloque corresponderá a una representación irreducible de S_r), y por tanto, podemos escribir dicha representación matricial como suma directa de matrices correspondientes a las representaciones irreducibles de S_r (Hamermesh 1964, Tung 1985),

$$D^{\tilde{\Gamma}}(\hat{R}) = \bigoplus_{\gamma} n_{\gamma} D^{\gamma}(\hat{R}) \quad (2.16)$$

donde γ es una representación irreducible de S_r y $n_{\gamma} = 0, 1, 2, \dots$ representa las veces que γ aparece en $\tilde{\Gamma}$.

La traza $\chi^{\tilde{\Gamma}(S)}(\hat{P}\hat{R})$ de la ecuación (2.15) puede escribirse como

$$\chi^{\tilde{\Gamma}(S)}(\hat{P}\hat{R}) = \sum_{k,l} D_{kl}^{\tilde{\Gamma}}(\hat{P}) \cdot D_{lk}^{\tilde{\Gamma}}(\hat{R}) \quad (2.17)$$

Llevando (2.16) a (2.17) y sumando sobre \hat{R} tenemos

$$\sum_{\hat{R} \in S_r} \chi^{\tilde{\Gamma}(S)}(\hat{P}\hat{R}) = \sum_{k,l} D_{kl}^{\tilde{\Gamma}}(\hat{P}) \sum_{\gamma} n_{\gamma} \sum_{\hat{R} \in S_r} D_{lk}^{\gamma}(\hat{R}) \quad (2.18)$$

Llamando $\gamma=1$ a la representación totalmente simétrica, la ecuación (2.18) puede escribirse en la forma

$$\sum_{\hat{R} \in S_r} \chi^{\tilde{\Gamma}(S)}(\hat{P}\hat{R}) = \sum_{k,l} D_{kl}^{\tilde{\Gamma}}(\hat{P}) n_1 \sum_{\hat{R} \in S_r} D_{lk}^1(\hat{R}) + \sum_{k,l} D_{kl}^{\tilde{\Gamma}}(\hat{P}) \sum_{\gamma \neq 1} n_{\gamma} \sum_{\hat{R} \in S_r} D_{lk}^{\gamma}(\hat{R}) \quad (2.19)$$

De acuerdo con el teorema de la ortogonalidad, $\sum_{\hat{R} \in S_r} D_{lk}^{\gamma}(\hat{R}) = 0$ si $\gamma \neq 1$ (es decir,

cualquier representación irreducible excepto la totalmente simétrica). Por otra parte, puesto que $r > 2$, la representación irreducible totalmente simétrica tendrá 3 o más columnas ($\square\square\square \dots$) y por tanto, no puede estar incluida en una

representación de a lo sumo dos columnas ($\begin{array}{c} \square \\ \square \\ \square \\ \vdots \end{array}$). En otras palabras, $n_1 = 0$ en la

expresión (2.16).

Teniendo en cuenta estas dos últimas consideraciones, la ecuación (2.19) queda

$$\sum_{\hat{R} \in S_r} \chi^{\tilde{\Gamma}(S)}(\hat{P}\hat{R}) = 0$$

Lo cual llevado a la ecuación (2.15) conduce a

$$\sum_{\hat{R} \in S_r \subset S_p} \langle\langle P E_{\hat{R}}^Z[\hat{P}Z] \rangle\rangle = 0$$

y, por tanto, demuestra el lema.

LEMA 3.- Si X es un "string" de $(p-q)$ índices arbitrarios e Y es un "string" de q índices idénticos, entonces

$$\langle\langle P E_{\hat{P}}^{YX}[\hat{Y}X] \rangle\rangle = 0 \tag{2.20}$$

para cualquier $\hat{P} \in S_p$ y cualquier $q > 2$.

La demostración de este segundo lema es una consecuencia directa del principio de exclusión de Pauli:

$$\text{Si } q > 2, \text{ entonces } P E_{\hat{P}}^{YX}[\lambda; S, M, l >] = 0$$

Combinando las ecuaciones (2.13) y (2.20), obtenemos un teorema concerniente a trazas de operadores p-RDOs con índices repetidos:

TEOREMA 2.- Sea X un "string" de (p-q) índices arbitrarios; Y un "string" de q índices idénticos (pero distinto de cualquier índice de X) y Z un "string" de p índices en el que las últimas p-q posiciones coinciden con X, mientras que las primeras q posiciones están ocupadas por índices diferentes entre sí, y diferentes de cualquier índice de X. Asimismo, Sean \hat{P} y \hat{R} sendas permutaciones tales que $\hat{P} \in S_p$ y $\hat{R} \in G_q$, donde G_q es un grupo de permutaciones isomorfo a S_q pero conteniendo operadores que actúan únicamente sobre los primeros q índices de Z^\dagger . En estas condiciones,

$$\left\langle\left\langle P E_{\hat{P}[YX]}^{YX} \right\rangle\right\rangle = \sum_{\hat{R} \in G_q} \left\langle\left\langle P E_{\hat{R}\hat{P}[Z]}^Z \right\rangle\right\rangle \quad (2.21)$$

La demostración es obvia para $q > 2$, ya que de los lemas 1y 2 se concluye que ambos lados son iguales a cero y, por tanto, iguales entre sí. La igualdad es también cierta para $q = 2$ (ver ecuación (22) en Planelles et al. 1991) aunque en este caso es distinta de cero. Por consiguiente, la ecuación (2.21) es válida para cualquier q (notese que en los casos $q = 0$ - no existe Y - y $q = 1$ - no existe repetición de índices -, la expresión (2.21) queda reducida a una identidad).

Puesto que $P E_{\hat{P}\hat{Q}(A)}^{\hat{Q}(A)} = P E_{\hat{P}^\dagger(A)}^A$, donde \hat{P} y $\hat{Q} \in S_p$, $\hat{P}^\dagger = \hat{Q}^{-1} \hat{P} \hat{Q}$ y A es un "string" arbitrario de p índices, el Teorema 2 puede ser formulado de una forma más general:

Para cualesquiera permutaciones $\hat{P}, \hat{Q} \in S_p$, $\hat{P}^\dagger = \hat{Q}^{-1} \hat{P} \hat{Q}$ podemos reescribir la ecuación (2.21) como

$$\left\langle\left\langle P E_{\hat{P}\hat{Q}[YX]}^{\hat{Q}[YX]} \right\rangle\right\rangle = \sum_{\hat{R} \in G_q} \left\langle\left\langle P E_{\hat{R}\hat{P}^\dagger[Z]}^Z \right\rangle\right\rangle \quad (2.22)$$

† Por ejemplo, si $q = 2$ y las primeras 2 posiciones de Z son 2,4; entonces $G_2 = \{e, (24)\}$.

Ahora el "string" $\hat{Q}[YX]$ de la ecuación contiene índices repetidos distribuidos de una forma arbitraria.

TEOREMA 3.- Una relación similar a la (2.22) es válida para productos de p_i -RDOs, en particular productos de 2-RDOs. Usando la misma terminología que en la ecuación (2.22) tenemos:

$$\left\langle\left\langle \begin{matrix} \hat{Q}[YX] \\ \hat{P}\hat{Q}[YX] \end{matrix} \right\rangle\right\rangle = \sum_{\hat{R} \in G_q} \left\langle\left\langle \begin{matrix} Z \\ \hat{R}\hat{P}[Z] \end{matrix} \right\rangle\right\rangle \quad (2.23)$$

La anterior igualdad puede ser comprobada aplicando a ambos lados, el teorema generalizado de Wick. Tengamos en cuenta, que si $\left\langle\left\langle \begin{matrix} \hat{Q}[YX] \\ \hat{P}\hat{Q}[YX] \end{matrix} \right\rangle\right\rangle$ y $\left\langle\left\langle \begin{matrix} Z \\ \hat{R}\hat{P}[Z] \end{matrix} \right\rangle\right\rangle$ son productos de n operadores p_i -RDOs, entonces la aplicación del teorema de Wick producirá una combinación de operadores de densidad de orden $N, N-1, N-2$, etc ($N = \sum_i^n p_i$), con los correspondientes "strings" de índices conteniendo, respectivamente, todos los índices de (YX) y de (Z) , un índice menos, dos índices menos, etc. De esta forma la parte derecha de la ecuación (2.23) resultará una combinación de expresiones del tipo

$$W_{st} = \sum_{\hat{R} \in G_s} \left\langle\left\langle {}^t E_{\hat{R}\hat{P}''[Z_{st}]} \right\rangle\right\rangle$$

con $t = N, N-1, N-2, \dots$; $s = q, q-1, \dots$ y siendo \hat{P}'' la permutación de G_t (grupo isomorfo a S_t) que deriva de \hat{P}' al ser eliminados $N-t$ índices como consecuencia de la aplicación del teorema de Wick. El "string" de índices Z_{st} contiene t índices de los cuales $t-s$ pertenecen a X . De acuerdo con el Lema 2, $W_{st} = 0$ si $s > 2$. Análogamente, la parte izquierda de la ecuación (2.23) es una combinación de expresiones del tipo

$$U_{st} = \left\langle \left\langle {}^t E_{\widehat{P}'' \widehat{Q}'} [Y_s X_{t-s}] \right\rangle \right\rangle, \quad \text{donde } Y_s \text{ y } X_{s-t} \text{ son "strings" que}$$

contienen, respectivamente, s y $t-s$ índices, y \widehat{Q}' es la permutación que deriva de \widehat{Q} de forma acorde con la eliminación de índices. En este caso, debido al Lema 3, $U_{st} = 0$ si $s > 2$.

Por tanto, según el procedimiento expuesto, sólo perdurarán términos W_{st} y U_{st} con $s=2$. Además, en virtud de la ecuación (2.22), los términos supervivientes se corresponderán uno a uno; con lo cual queda demostrado el teorema. En el Apéndice 2 ilustramos detalladamente, mediante un ejemplo, el procedimiento expuesto.

2.3.3.-Trazas de productos de 2-RDOs que intervienen en el cálculo de la traza de la n-ésima potencia del Hamiltoniano

En virtud de la ecuación (2.23) concluimos que, para el cálculo de $\text{Tr}(H^n)$, sólo es necesario determinar las trazas de productos de 2-RDOs en las que no hay repetición de índices. Además, el Teorema 1 nos permite reducir, de forma sustancial el cálculo de estas, al identificar como iguales a un gran número de ellas. En la tabla 2.1 damos una relación de las diferentes trazas de productos de 2-RDOs que aparecen en el cálculo de $\text{Tr}(H^n)$ ($n = 1, 2, 3$ y 4).

Tabla 2.1.- Lista de todas las trazas diferentes de productos de operadores de densidad de segundo orden, que aparecen en el cálculo de $\text{Tr}(H^n)$ (con $n \leq 4$). Cada traza es etiquetada por la clase S_{2n} con la correspondiente distribución de enganches superiores. Si en un ciclo no hay enganches superiores, el correspondiente índice es omitido.

Tr H^n	Trazas de productos de 2-RDOs
$n = 1$	$\langle\langle 1 \rangle\rangle, \langle\langle 2 \rangle\rangle$
$n = 2$	$\langle\langle 1 \rangle\rangle, \langle\langle 2 \rangle\rangle, \langle\langle 2_1 \rangle\rangle, \langle\langle 3_1 \rangle\rangle, \langle\langle 4_1 \rangle\rangle, \langle\langle 4_2 \rangle\rangle,$ $\langle\langle 2 \ 2 \rangle\rangle, \langle\langle 2_1 \ 2_1 \rangle\rangle$
$n = 3$	$\langle\langle 1 \rangle\rangle; \langle\langle 2 \rangle\rangle, \langle\langle 2_1 \rangle\rangle; \langle\langle 3_1 \rangle\rangle, \langle\langle 3_2 \rangle\rangle; \langle\langle 4_1 \rangle\rangle, \langle\langle 4_2 \rangle\rangle;$ $\langle\langle 5_1 \rangle\rangle, \langle\langle 5_2 \rangle\rangle, \langle\langle 5_3 \rangle\rangle; \langle\langle 6_1 \rangle\rangle, \langle\langle 6_2 \rangle\rangle, \langle\langle 6_3 \rangle\rangle, \langle\langle 6_4 \rangle\rangle;$ $\langle\langle 2 \ 2 \rangle\rangle, \langle\langle 2_1 \ 2 \rangle\rangle, \langle\langle 2_1 \ 2_1 \rangle\rangle; \langle\langle 3_1 \ 2 \rangle\rangle, \langle\langle 3_1 \ 2_1 \rangle\rangle, \langle\langle 3_2 \ 2_1 \rangle\rangle;$ $\langle\langle 2 \ 2 \ 2 \rangle\rangle, \langle\langle 2_1 \ 2_1 \ 2 \rangle\rangle, \langle\langle 2_1 \ 2_1 \ 2_1 \rangle\rangle; \langle\langle 4_1 \ 2 \rangle\rangle, \langle\langle 4_2 \ 2 \rangle\rangle,$ $\langle\langle 4_1 \ 2_1 \rangle\rangle, \langle\langle 4_2 \ 2_1 \rangle\rangle; \langle\langle 3_1 \ 3_1 \rangle\rangle, \langle\langle 3_1 \ 3_2 \rangle\rangle, \langle\langle 3_2 \ 3_2 \rangle\rangle$

n = 4

<<1>> ;
<<2>>, <<2₁>>;
<<3₁>>, <<3₂>>;
<<4₁>>, <<4₂>>, <<4₃>>;
<<5₁>>, <<5₂>>, <<5₃>>;
<<6₁>>, <<6₂>>, <<6₃>>, <<6₄>>;
<<7₁>>, <<7₂>>, <<7₃>>, <<7₄>>, <<7₅>>;
<<8₁>>, <<8₂>>, <<8₃>>, <<8₄>>, <<8₅>>, <<8₆>>;
<<2 2>>, <<2₁ 2>>, <<2₁ 2₁>>;
<<3₁ 2>>, <<3₂ 2>>, <<3₁ 2₁>>, <<3₂ 2₁>>;
<<3₁ 3₁>>, <<3₁ 3₂>>, <<3₂ 3₂>>;
<<4₁ 2>>, <<4₂ 2>>, <<4₁ 2₁>>, <<4₂ 2₁>>, <<4₃ 2₁>>;
<<5₁ 2>>, <<5₂ 2>>, <<5₃ 2>>, <<5₁ 2₁>>, <<5₂ 2₁>>, <<5₃ 2₁>>;
<<6₁ 2>>, <<6₂ 2>>, <<6₃ 2>>, <<6₄ 2>>, <<6₁ 2₁>>, <<6₂ 2₁>>, <<6₃ 2₁>>, <<6₄ 2₁>>;
<<4₁ 3₁>>, <<4₁ 3₂>>, <<4₂ 3₁>>, <<4₂ 3₂>>, <<4₃ 3₁>>, <<4₃ 3₂>>;
<<4₁ 4₁>>, <<4₁ 4₂>>, <<4₁ 4₃>>, <<4₂ 4₂>>, <<4₂ 4₃>>, <<4₃ 4₃>>;
<<5₁ 3₁>>, <<5₁ 3₂>>, <<5₂ 3₁>>, <<5₂ 3₂>>, <<5₃ 3₁>>, <<5₃ 3₂>>;
<<2 2 2>>, <<2₁ 2 2>>, <<2₁ 2₁ 2>>, <<2₁ 2₁ 2₁>>;
<<3₁ 2 2>>, <<3₁ 2₁ 2>>, <<3₂ 2₁ 2>>, <<3₁ 2₁ 2₁>>, <<3₂ 2₁ 2₁>>;
<<3₁ 3₁ 2>>, <<3₂ 3₁ 2>>, <<3₂ 3₂ 2>>, <<3₁ 3₁ 2₁>>, <<3₂ 3₁ 2₁>>, <<3₂ 3₂ 2₁>>;
<<4₁ 2 2>>, <<4₂ 2 2>>, <<4₁ 2₁ 2>>, <<4₂ 2₁ 2>>, <<4₁ 2₁ 2₁>>, <<4₂ 2₁ 2₁>>, <<4₃ 2₁ 2₁>>;
<<2 2 2 2>>, <<2₁ 2₁ 2 2>>, <<2₁ 2₁ 2₁ 2>>, <<2₁ 2₁ 2₁ 2₁>> .

2.4.- EXPRESION GENERAL PARA LA TRAZA DE LA N-ESIMA POTENCIA DEL HAMILTONIANO, $\text{Tr}(H^n)$

La traza de H^n puede ser expresada, de acuerdo con la ecuación (2.5), como

$$\text{Tr } H^n = \frac{1}{2^n} \sum_{\hat{P} \in S_{2n}} \left\{ \hat{P}[1\ 2, 3\ 4, \dots, 2n-1\ 2n] \right\} \sum_{\{i\}}^K \sum_{\{k\}}^K \left\{ \hat{P}[i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \right\}_{\text{todos los \cdot \text{Indices} \neq}} + \left[\begin{array}{c} \text{términos con} \\ \text{índices repetidos} \end{array} \right] \quad (2.24)$$

Los términos con índices repetidos, que aparecen en la ecuación (2.24), pueden ser clasificados mediante particiones de $2n$. Por ejemplo, la partición $[1^{2n}]$ corresponde al término con todos los índices diferentes (este término viene explícitamente escrito en la anterior ecuación (2.24)). La partición $[2\ 1^{2n-2}]$ corresponde al caso en que tengamos 2 índices repetidos y el resto, $2n-2$, distintos; por ejemplo, un representante de esta partición sería,

$$\frac{1}{2^n} \sum_{\hat{P} \in S_{2n}} \left\{ \hat{P}[1\ 1, 3\ 4, \dots, 2n-1\ 2n] \right\} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n}^K \sum_{k_1, k_2, \dots, k_n}^K \left\{ \hat{P}[i_1 i_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \right\}_{\text{todos los \cdot \text{Indices} \neq}}$$

La partición $[2^2\ 1^{2n-4}]$ corresponde al caso en que tengamos dos parejas diferentes de índices repetidos; es decir, corresponde, por ejemplo, a un término tal como

$$\frac{1}{2^n} \sum_{\hat{P} \in S_{2n}} \left\{ \hat{P}[1\ 1, 3\ 3, \dots, 2n-1\ 2n] \right\} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n}^K \sum_{k_1, k_2, \dots, k_n}^K \left\{ \hat{P}[i_1 i_1, i_2 i_2, i_3 i_3, \dots, i_n k_n] \right\}_{\text{todos los \cdot \text{Indices} \neq}}$$

Finalmente, la partición $[2^n]$ corresponde al término (único) en el que todos los índices son iguales.

El número de representantes asociados con cada partición es igual al número de posibles composiciones compatibles con ella. Así, por ejemplo:

Partición	Número de representantes
$[1^{2n}]$	1
$[k \ 1^{2n-k}]$	$\binom{2n}{k} = \frac{(2n)!}{k!}$
$[k^2 \ 1^{2n-2k}]$	$\frac{1}{2} \binom{2n}{k} \binom{2n-k}{k} = \frac{1}{2} \frac{(2n)!}{(2n-2k)! (k!)^2}$
$[k^2 \ 1 \ 1^{2n-2k-1}]$	$\frac{1}{2} \binom{2n}{k} \binom{2n-k}{k} \binom{2n-k-1}{1} = \frac{1}{2} \frac{(2n)!}{(2n-2k-1)! (k!)^2 1!}$
$[k^3 \ 1^{2n-3k}]$	$\frac{1}{3!} \binom{2n}{k} \binom{2n-k}{k} \binom{2n-2k}{k} = \frac{1}{3!} \frac{(2n)!}{(2n-3k)! (k!)^3}$
$[2^n]$	1

Las permutaciones \hat{P} , en el caso en que existan índices repetidos, actúan realmente sobre determinados subgrupos de S_{2n} , ya que los índices idénticos no son permutados entre ellos mismos. Por otra parte, debido a la ecuación (2.22), cada elemento (representado por una permutación \hat{P}) compatible con un determinado representante de la partición $[q \ 1^{2n-q}]$, contribuye con $q!$ términos. Cada uno de dichos términos, está asociado a una traza de productos de 2-RDOs sin índices repetidos. Por ejemplo

Partición	Representantes por partición	Permut. por partición	Términos sin índices repetidos
$[1^{2n}]$	1	$(2n)!$	$(2n)! \cdot 1 = (2n)!$
$[k \ 1^{2n-k}]$	$\frac{(2n)!}{k!}$	$\frac{(2n)!}{k!}$	$\frac{(2n)!}{k!} \cdot k! = (2n)!$
$[k^2 \ 1^{2n-2k}]$	$\frac{1}{2} \frac{(2n)!}{(2n-2k)! (k!)^2}$	$\frac{(2n)!}{(k!)^2}$	$\frac{(2n)!}{(k!)^2} \cdot k! \cdot k! = (2n)!$
$[k^2 \ 1 \ 1^{2n-2k-1}]$	$\frac{1}{2} \frac{(2n)!}{(2n-2k-1)! (k!)^2 \cdot 1!}$	$\frac{(2n)!}{(k!)^2 \cdot 1!}$	$\frac{(2n)!}{(k!)^2 \cdot 1!} \cdot (k!)^2 \cdot 1! = (2n)!$
$[k^3 \ 1^{2n-3k}]$	$\frac{1}{3!} \frac{(2n)!}{(2n-3k)! (k!)^3}$	$\frac{(2n)!}{(k!)^3}$	$\frac{(2n)!}{(k!)^3} \cdot (k!)^3 = (2n)!$
$[2^n]$	1	1	$1 \cdot (2n)! = (2n)!$

El efecto global de los desdoblamientos de las trazas de productos de 2-RDOs con índices repetidos, dando trazas de productos de 2-RDOs sin índices repetidos, permite la factorización de la ecuación (2.24) en una forma compacta:

$$\text{Tr } H^n = \frac{1}{2^n} \sum_{\hat{P} \in S_{2n}}^{(2n)!} \left\{ \hat{P}[1 \ 2, 3 \ 4, \dots, 2n-1 \ 2n] \right\} \sum_{\{i\}}^K \sum_{\{k\}}^K \left\{ \hat{P}[i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \right\} \quad (2.25)$$

donde todos los valores son posibles para los índices incluidos en $\{i\}$ y $\{k\}$. La ecuación (2.25) representa la expresión mas general y compacta para la traza de la potencia n-ésima de un operador Hamiltoniano.

Si bien en el Apéndice 3 presentamos, de forma minuciosamente detallada, el paso de la ecuación (2.24) a la ecuación (2.25) para el caso de $\text{Tr}H^2$, a continuación vamos a indicar brevemente cómo actúa el Teorema 3 permitiendo la factorización.

Para ello, consideremos un término cualquiera de los comprendidos en [términos con índices repetidos] de la ecuación (2.24). Si denominamos T a dicho término, tendremos

$$T = \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}\{k\}} \sum_{\hat{P}_R \in G_R} C(\hat{P}_R) I(\{i\}\{k\}, \hat{P}_R) \quad (2.26)$$

donde

– \hat{P}_R es lo que llamamos permutación con repetición, y representa cada una de las G_R ordenaciones distintas que puede presentar un colectivo de $2n$ índices entre los que hay repeticiones.

– $C(\hat{P}_R)$ es una traza de productos de 2-RDOs con índices repetidos, y en la que la ordenación relativa de aniquiladores frente a creadores viene caracterizada por \hat{P}_R .

– $I(\{i\}\{k\}, \hat{P}_R)$ representa un producto de integrales, tal como el que aparece explícitamente en la ecuación (2.24), pero en el que se han reproducido en $\{i\},\{k\}$ las mismas repeticiones que en el coeficiente $C(\hat{P}_R)$.

El Teorema 3 permite escribir el coeficiente $C(\hat{P}_R)$ como

$$C(\hat{P}_R) = \left(\sum_{\hat{R} \in G_q} \hat{R} \right) \cdot C(Q(\hat{P}_R)) = \sum_{\hat{R} \in G_q} C(\hat{R} \cdot Q(\hat{P}_R)) \quad (2.27)$$

donde

– $Q(\hat{P}_R)$ es la ordenación que se obtiene cuando sustituimos los q índices repetidos en $C(\hat{P}_R)$ por los q que faltan hasta completar los $2n$ índices distintos, ordenados de forma creciente.

— \hat{R} es una permutación de G_q (grupo isomorfo a S_q). Siendo q el número de índices que se repiten en $C(\hat{P}_R)$. \hat{R} solo actúa sobre los q índices, distintos y ordenados, añadidos en el lugar de los q repetidos.

La ecuación (2.26) puede escribirse en la forma

$$T = \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}\{k\}} \sum_{\hat{P}_R} \sum_{\hat{R}} C(\hat{R}\hat{Q}(\hat{P}_R)) I(\{i\}\{k\}, \hat{P}_R) \quad (2.28)$$

Teniendo en cuenta que (observese que la permutación de índices idénticos equivale a no permutar)

$$I(\{i\}\{k\}, \hat{P}_R) \equiv I(\{i\}\{k\}, \hat{R}\hat{P}_R)$$

$$I(\{i\}\{k\}, \hat{P}_R) \equiv I(\{i\}\{k\}, \hat{Q}(\hat{P}_R))$$

podemos escribir

$$T = \frac{1}{2^n} \sum_{\hat{P}_R} \sum_{\hat{R}} C(\hat{R}\hat{Q}(\hat{P}_R)) \sum_{\{i\}\{k\}} I(\{i\}\{k\}, \hat{R}\hat{Q}(\hat{P}_R)) \quad (2.29)$$

Ahora bien, puesto que

$$U(\hat{R}\hat{Q}(\hat{P}_R)) = S_{2n}$$

la ecuación (2.29) queda finalmente

$$T = \sum_{\hat{P} \in S_{2n}} C(\hat{P}) \sum_{\{i\}\{k\}} I(\{i\}\{k\}, \hat{P}) \quad (2.30)$$

Téngase en cuenta que en (2.30) han desaparecido las repeticiones a nivel de los coeficientes $C(\hat{P})$, pero no así, a nivel de los productos de integrales $I(\{i\}\{k\}, \hat{P})$. Tan solo cuando estos términos (que hemos llamado genéricamente T) se adicionan al término escrito explícitamente en (2.24), es cuando se obtiene la ecuación (2.25) - donde no hay restricción alguna para los índices -.

Las sumas de integrales que aparecen en la ecuación (2.25) son, para una permutación \hat{P} dada, invariantes con respecto a una transformación unitaria de la

base de orbitales. Por tanto, al igual que ocurre en las trazas de productos de 2-RDOs, dependen únicamente de la distribución relativa de los índices (es decir, de la permutación). Llamando

$$\langle\langle \hat{P} \rangle\rangle = \left\langle \left\langle \hat{P} [1\ 2, 3\ 4, \dots, 2n-1\ 2n] \right\rangle \right\rangle = \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}}^K \sum_{\{k\}}^K \left\langle \hat{P} [i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \right\rangle, \quad (2.31)$$

la ecuación (2.19) puede ser reescrita de forma mas compacta como

$$\text{Tr } H^n = \sum_{\hat{P} \in S_{2n}} \langle\langle \hat{P} \rangle\rangle \langle\langle \hat{P} \rangle\rangle \quad (2.32)$$

La ecuación (2.32) separa los efectos que dependen de la forma específica de las interacciones en el sistema, de aquellos otros que dependen del número de electrones y del spin total. A $\langle\langle \hat{P} \rangle\rangle$ le denominamos "factor de interacción", ya que en él está incluida la forma específica de las interacciones mono y bielectrónicas del sistema. Al coeficiente $\langle\langle \hat{P} \rangle\rangle$ le denominamos "coeficiente de propagación" puesto que "propaga" las interacciones específicas al sistema global. Estos propagadores describen el modo en que las interacciones específicas mono y bielectrónicas influyen en el sistema cuando variamos el número de partículas o el spin del sistema.

2.5.- EXPRESION GENERAL PARA LA TRAZA DE LA N-ESIMA POTENCIA CENTRADA, $\text{Tr}(H-\bar{\mathcal{E}})^n$, DEL HAMILTONIANO: MOMENTOS CENTRADOS

Ya vimos anteriormente (ver introducción) que el espectro puede centrarse tomando como origen de energías la energía promedio $\bar{\mathcal{E}}$. Dicha energía viene dada por

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{\text{Tr} H}{D(N, K, S)} \quad (2.33)$$

donde $D(N, K, S)$ es la dimensión del espacio.

Si particularizamos la ecuación (2.32) para la primera potencia ($n=1$) obtenemos

$$\text{Tr} H = \sum_{\hat{P} \in S_2} \langle\langle \hat{P} \rangle\rangle \langle\langle \hat{P} \rangle\rangle = \langle\langle e \rangle\rangle \langle\langle \begin{Bmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 2 \end{Bmatrix} \rangle\rangle + \langle\langle (1 \ 2) \rangle\rangle \langle\langle \begin{Bmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{Bmatrix} \rangle\rangle \quad (2.34)$$

Los correspondientes factores de interacción $\langle\langle \begin{Bmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 2 \end{Bmatrix} \rangle\rangle$ y $\langle\langle \begin{Bmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{Bmatrix} \rangle\rangle$ hacen referencia, respectivamente, a las contribuciones de Coulomb y de intercambio (Karwowski y Bancewicz 1987), y vienen expresados como (ver ecuación (2.31)):

$$\langle\langle \begin{Bmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 2 \end{Bmatrix} \rangle\rangle = \frac{1}{2} \sum_i^K \sum_k^K \langle\langle \begin{Bmatrix} i & k \\ i & k \end{Bmatrix} \rangle\rangle \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,k} \{i \ i \ | \ k \ k\} \equiv \text{Tr} (J) \quad (2.35)$$

$$\langle\langle \begin{Bmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{Bmatrix} \rangle\rangle = \frac{1}{2} \sum_i^K \sum_k^K \langle\langle \begin{Bmatrix} i & k \\ k & i \end{Bmatrix} \rangle\rangle \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,k} \{i \ k \ | \ k \ i\} \equiv \text{Tr} (K) \quad (2.36)$$

Las ecuaciones (2.35) y (2.36) son interpretadas como trazas de las matrices de Coulomb (J_{ij}) y de intercambio (K_{ij}), definidas en el espacio monoeléctrico como:

$$J_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K \{p \ q \ | \ k \ k\} \quad (2.37)$$

$$K_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K \{p k | k q\} \quad (2.38)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.35), (2.36) y (2.34), la energía promedio - dada por (2.33) - puede escribirse como

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{1}{D(N, K, S)} \{ \langle\langle e \rangle\rangle \text{Tr} J + \langle\langle (1 2) \rangle\rangle \text{Tr} K \} \quad (2.39)$$

De esta última expresión, se infiere que centrar el espectro (es decir, tomar ε como cero de energías), es formalmente equivalente a considerar $\text{Tr} J = \text{Tr} K = 0$.

Por otra parte, el n -ésimo momento de la distribución espectral de la matriz Hamiltoniana, viene dado por

$$\mu_n = \frac{\text{Tr}(H - \bar{\mathcal{E}})^n}{D(N, K, S)} \quad (2.40)$$

lo cual implica, para su obtención, la evaluación de $\text{Tr}(H - \bar{\mathcal{E}})^n$.

Si estamos interesados en la obtención de momentos centrados ($\bar{\mathcal{E}} = 0$),

$$\text{Tr}(H - \bar{\mathcal{E}})^n = \text{Tr}(H)^n,$$

y por tanto, $\text{Tr}(H - \bar{\mathcal{E}})^n$ puede obtenerse como se indica en la ecuación (2.32), sin mas que considerar como nulos aquellos factores de interacción que incluyan $\text{Tr} J$ y/o $\text{Tr} K$.

Los factores de interacción que contienen $\text{Tr} J$ o $\text{Tr} K$ pueden ser fácilmente identificados a partir de la permutación representativa del mismo. En efecto:

* Si dos índices consecutivos $2i-1, 2i$ ($i = 1, 2, \dots, n$) no aparecen en la permutación \hat{P} , el correspondiente factor de interacción será proporcional a $\text{Tr} J$.

Veamos como ejemplo $\langle\langle (1 3 5 6 4) \rangle\rangle$ (a nivel de $\text{Tr} H^4$). Puesto que la pareja de índices 7, 8 no aparece en \hat{P} , tendremos $\text{Tr} J$ como parte del factor de interacción.

$$\langle\langle(1\ 3\ 5\ 6\ 4)\rangle\rangle = \left\langle\left\langle\begin{matrix} ik, ac, pq, rs \\ ak, pi, qc, rs \end{matrix}\right\rangle\right\rangle =$$

$$\frac{1}{2^4} \sum_{r,s} \{rr|ss\} \sum_{i,k,a,c,p,q} \{ai|kk\} \{ap|ci\} \{pq|qc\} =$$

$$\frac{1}{2} \text{Tr} J \sum_{i,a,c,p} J_{ai} \{ap|ci\} K_{pc}.$$

* Si la permutación \hat{P} contiene un ciclo de dos índices tal como $(2i-1\ 2i)$ ($i= 1, 2, \dots, n$), el correspondiente factor de interacción será proporcional a $\text{Tr} K$.

Veamos como ejemplo $\langle\langle(1\ 3\ 7\ 4\ 8)(5\ 6)\rangle\rangle$ (también a nivel de $\text{Tr} H^4$):

$$\langle\langle(1\ 3\ 7\ 4\ 8)(5\ 6)\rangle\rangle = \left\langle\left\langle\begin{matrix} ik, ac, pq, rs \\ ak, rs, qp, ci \end{matrix}\right\rangle\right\rangle =$$

$$\frac{1}{2^4} \sum_{p,q} \{pq|qp\} \sum_{i,k,a,c,r,s} \{ia|kk\} \{ar|cs\} \{rc|si\} =$$

$$\frac{1}{4} \text{Tr} K \sum_{i,a,c,r,s} J_{ia} \{ar|cs\} \{rc|si\}.$$

METODO
DIAGRAMATICO

(CAPITULO 3)

3.1.- INTRODUCCION

En el apartado 2.3.1 hemos demostrado que las propiedades de simetría de los coeficientes de propagación nos permiten agruparlos en clases de equivalencia de tal forma que los coeficientes pertenecientes a una misma clase son iguales entre si. Una clase de equivalencia de dichos coeficientes puede ser representada por dos etiquetas. Una es la partición de S_{2n} a la que pertenece la permutación \hat{P} representativa de la ordenación de los aniquiladores respecto de la standard tomada para creadores $(1,2,3,\dots,2n$ cuando etiquetamos con números). La segunda etiqueta es el número de enganches superiores en cada uno de los ciclos definidos en la anterior partición (para más detalles véase el apartado 2.3.1).

Las propiedades de simetría de los factores de interacción no son idénticas a las de los coeficientes de propagación. En particular, podemos aducir los siguientes hechos:

i) No existe para factores de interacción un teorema análogo al teorema de Wick; teorema que, como hemos visto, ha sido de particular importancia en la clasificación de los coeficientes de propagación.

ii) La integral bielectrónica generalizada $\{ij|kl\} \equiv \langle \phi_i(1)\phi_k(2) | h(1,2) | \phi_j(2)\phi_l(1) \rangle$ con $h(1,2) = \frac{1}{N-1} (h_1(1) + h_1(2)) + h_2(1,2)$ (ver capítulo 1) presenta, debido al carácter hermítico del operador $h(1,2)$, la siguiente simetría:

$$\{ij|kl\} = \{ji|lk\}$$

No ocurre lo mismo con los operadores de densidad ya que no son hermíticos. Es decir:

$${}^2E_{ij}^{ik} = ({}^2E_{ik}^{jl})^{\dagger} \neq {}^2E_{ik}^{jl}.$$

Esta diferencia es crucial puesto que determina el que un factor de interacción presente "simetría de inversión",

$$\langle\langle \hat{P} \rangle\rangle = \left\langle\left\langle \begin{array}{c} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ \hat{P}[i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \end{array} \right\rangle\right\rangle = \left\langle\left\langle \begin{array}{c} \hat{P}[i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \\ [i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \end{array} \right\rangle\right\rangle$$

$$= \left\langle \left\langle \begin{array}{c} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ \hat{P}^{-1} [i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \end{array} \right\rangle \right\rangle = \left\langle \left\langle \hat{P}^{-1} \right\rangle \right\rangle,$$

mientras que, generalmente, no ocurre lo mismo a nivel de coeficientes de propagación. Es decir:

$$\left\langle \left\langle \hat{P} \right\rangle \right\rangle \neq \left\langle \left\langle \hat{P}^{-1} \right\rangle \right\rangle.$$

Sólo aquellos coeficientes de propagación cuya permutación representativa \hat{P} tenga el mismo esquema de enganches superiores que su inversa \hat{P}^{-1} presentará simetría de inversión. O lo que es lo mismo, sólo aquellos coeficientes de propagación cuya permutación asociada presente el mismo esquema de enganches superiores que inferiores, presentarán la citada simetría. (Notese que cuando pasamos de una permutación a su inversa invertimos los enganches, es decir, los enganches superiores pasan a ser inferiores y viceversa).

iii) Puesto que un factor de interacción es un producto de integrales bielectrónicas, y éstas en última instancia son números, el orden en que aparecen en el producto es irrelevante. Es decir:

$$\sum_{\{i\}}^K \sum_{\{k\}}^K \left\langle \left\langle \begin{array}{c} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ \hat{P} [i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \end{array} \right\rangle \right\rangle = \sum_{\{i\}}^K \sum_{\{k\}}^K \left\langle \left\langle \begin{array}{c} i_2 k_2, i_3 k_3, i_1 k_1, \dots \\ \hat{P} [i_2 k_2, i_3 k_3, i_1 k_1, \dots] \end{array} \right\rangle \right\rangle$$

En cambio a nivel de coeficientes de propagación (trazas de 2-RDOs) sólo están permitidas, en general, las conjugaciones hermíticas del producto de operadores y las permutaciones cíclicas de los mismos (ver apartado 1.9).

De los puntos anteriores se infiere que el criterio de clasificación para coeficientes de propagación no es adecuado para clasificar los factores de interacción. Baste, para justificar la afirmación anterior, el siguiente ejemplo a nivel de $\text{Tr } H^3$:

$$\left\langle \left\langle (135462) \right\rangle \right\rangle = \left\langle \left\langle (132546) \right\rangle \right\rangle = \left\langle \left\langle 6_3 \right\rangle \right\rangle$$

Los correspondientes factores de interacción son:

$$A = \langle\langle(1\dot{3}5\dot{4}6\dot{2})\rangle\rangle = \left\langle\left\langle\begin{matrix} ik, ac, pq \\ ai, pq, ck \end{matrix}\right\rangle\right\rangle = \frac{1}{4} \sum_{k,a,c,p,q}^K K_{ak}\{ap|cq\}\{pc|qk\}$$

$$B = \langle\langle(1\dot{3}2\dot{5}4\dot{6})\rangle\rangle = \left\langle\left\langle\begin{matrix} ik, ac, pq \\ ap, kq, ci \end{matrix}\right\rangle\right\rangle = \frac{1}{8} \sum_{i,k,a,c,p,q}^K \{ia|kp\}\{ak|cq\}\{pc|qi\}$$

evidentemente $A \neq B$.

Así pues, se nos plantea un doble problema. En primer lugar hemos de encontrar un método de clasificación para los factores de interacción numéricamente distintos. En segundo lugar hemos de obtener una relación que permita asignar a cada factor de interacción el/los coeficientes de propagación que lo multiplican, así como los correspondientes factores peso o multiplicidades.

En el presente capítulo vamos a desarrollar un método diagramático a tal efecto. Dicho método hace uso de los llamados diagramas de Goldstone y Hugenholtz (Brandow 1967, Mattuck 1976, Paldus 1991, Paldus y Cizek 1976, Szabo y Ostlund 1982, Wilson 1992) y presenta una cierta similitud formal como se verá más adelante, con la aproximación diagramática a la teoría de perturbaciones (MBPT-diagramática). Una vez introducido el método diagramático, lo "traduciremos" en un método computacional que será más operativo desde el punto de vista del cálculo práctico de momentos más allá del segundo momento donde el número de diagramas a considerar empieza a ser considerable y la probabilidad de omitir alguno de ellos trabajando sin ayuda del ordenador empieza a no ser desdeñable.

3.2.- APROXIMACION DIAGRAMATICA

3.2.1.-Diagramas de Goldstone y espectroscopia estadística

De acuerdo con la ecuación (2.2), la traza de la n-ésima potencia del Hamiltoniano N-electrónico determinado en el espacio FCI resulta ser:

$$\langle\langle H^n \rangle\rangle = \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}}^K \sum_{\{j\}}^K \sum_{\{k\}}^K \sum_{\{l\}}^K \left\{ \begin{array}{c} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ j_1 l_1, j_2 l_2, \dots, j_n l_n \end{array} \right\} \left\langle\left\langle \begin{array}{c} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ j_1 l_1, j_2 l_2, \dots, j_n l_n \end{array} \right\rangle\right\rangle \quad (3.1)$$

donde

$$\left\{ \begin{array}{c} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ j_1 l_1, j_2 l_2, \dots, j_n l_n \end{array} \right\} = \prod_{q=1}^n \{i_q j_q | k_q l_q\} \quad (3.2)$$

$$\left\langle\left\langle \begin{array}{c} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ j_1 l_1, j_2 l_2, \dots, j_n l_n \end{array} \right\rangle\right\rangle = \left\langle\left\langle \prod_{q=1}^n 2 E_{j_q l_q}^{i_q k_q} \right\rangle\right\rangle \quad (3.3)$$

$$(j_1 l_1, j_2 l_2, \dots, j_n l_n) = \hat{P}(i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n), \quad \hat{P} \in S_{2n} \quad (3.4)$$

$$\text{y } \sum_{\{i\}}^K \text{ representa } \sum_{i_1 i_2 \dots i_n}^K .$$

A continuación definimos un operador $Q(i_q, j_q, k_q, l_q)$ en la forma,

$$Q(i_q, j_q, k_q, l_q) = \frac{1}{2} \{i_q j_q | k_q l_q\} 2 E_{j_q l_q}^{i_q k_q} \quad (3.5)$$

el cual nos permite reescribir la ecuación (3.1) como

$$\langle\langle H^n \rangle\rangle = \sum_{\{i\}}^K \sum_{\{j\}}^K \sum_{\{k\}}^K \sum_{\{l\}}^K \left\langle\left\langle \prod_q^n Q(i_q j_q k_q l_q) \right\rangle\right\rangle \quad (3.6)$$

Por otra parte, asociando al operador $Q(i_q, j_q, k_q, l_q)$ un diagrama (al que llamaremos vértice) tal como:

$$(3.7)$$

la ecuación (3.6) puede ser relacionada con la siguiente sucesión de Q-diagramas o vértices:

$$(3.8)$$

(Nótese que el conjunto de creadores/aniquiladores en la traza $\langle\langle i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \rangle\rangle$ de la ecuación (3.1) es asimilado a flechas salientes/entrantes en el esquema (3.8)).

Puesto que el conjunto de etiquetas $(j_1 l_1, j_2 l_2, \dots, j_n l_n)$ correspondiente a flechas entrantes debe coincidir, salvo en el orden, con el conjunto $(i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n)$ correspondiente a flechas salientes (ver ecuación (3.4)), podemos unir, en el esquema (3.8), aquellas flechas entrantes y salientes con idéntica etiqueta, y obtener de esta forma, un diagrama sin líneas externas asociado a la ecuación (3.6). En la figura siguiente presentamos, a título de ejemplo, un diagrama de este tipo correspondiente a uno de los términos de que aparecen en $\langle\langle H^2 \rangle\rangle^\dagger$:

†Nosotros tomaremos como criterio que un diagrama sin etiquetas (esqueleto orientado) lleva implícitas las sumas y la toma de trazas -ver ecuación (3.6)-. Ahora bien, en algunas ocasiones y en aras de una mayor claridad, escribiremos etiquetas en el esqueleto para facilitar su evaluación; sin que ello quiera significar que no efectuamos la suma. Cuando ello suceda será debidamente indicado.

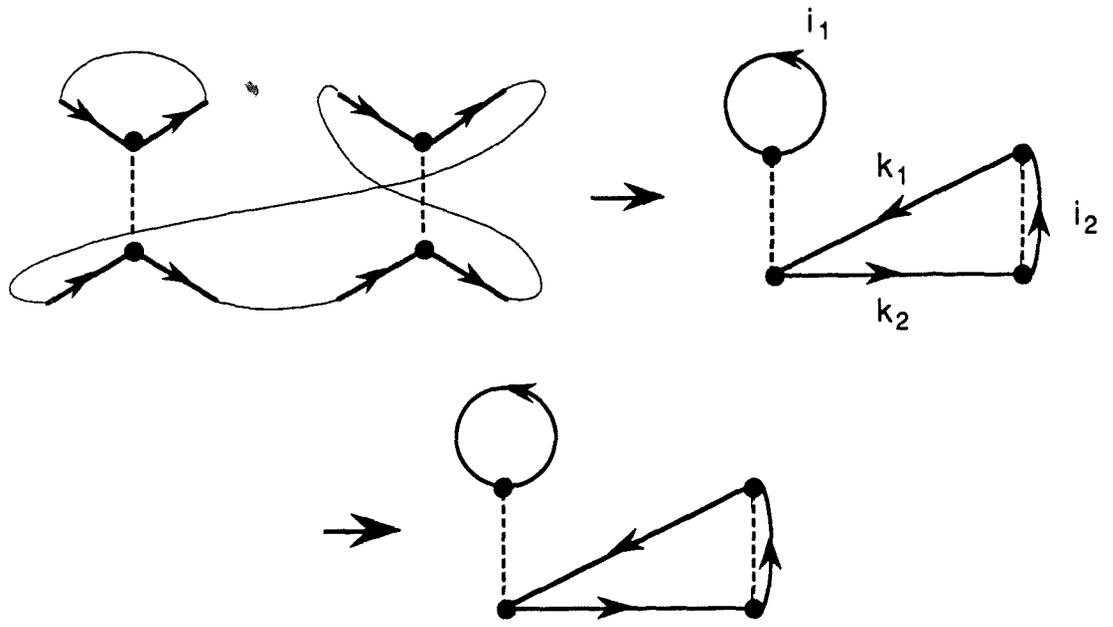


figura 3.1

La evaluación del diagrama anterior conduce a†

$$\frac{1}{2^2} \sum_{i_1 i_2 k_1 k_2}^K \{i_1 i_1 | k_2 k_1\} \{k_1 i_2 | i_2 k_2\} \left\langle \left\langle 2 E_{i_1 k_1}^{i_1 k_2} 2 E_{i_2 k_2}^{k_1 i_2} \right\rangle \right\rangle = \left\langle \left\langle \begin{matrix} i_1 k_2, k_1 i_2 \\ i_1 k_1, i_2 k_2 \end{matrix} \right\rangle \right\rangle \left\langle \left\langle (2\bar{3}4) \right\rangle \right\rangle$$

$$= \left(\sum_{k_1 k_2}^K J_{k_2 k_1} K_{k_1 k_2} \right) \cdot \left\langle \left\langle 3_1 \right\rangle \right\rangle = \text{Tr}(J K) \cdot \left\langle \left\langle 3_1 \right\rangle \right\rangle$$

Este tipo de diagramas conocidos como diagramas de Goldstone, han sido ampliamente utilizados en la teoría MBPT (Many Body Perturbation Theory) (Wilson 1992), y CCA (Coupled Cluster Approach) (Paldus 1992, 1994).

La ecuación (3.1) puede factorizarse (ver apartado 2.3) según:

$$\left\langle \left\langle H^n \right\rangle \right\rangle = \frac{1}{2^n} \sum_{\hat{P} \in S_{2n}}^{(2n)!} \left\langle \left\langle \begin{matrix} 1 2, 3 4, \dots, 2n-1 2n \\ \hat{P}[1 2, 3 4, \dots, 2n-1 2n] \end{matrix} \right\rangle \right\rangle \sum_{\{i\}}^K \sum_{\{k\}}^K \left\{ \begin{matrix} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ \hat{P}[i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \end{matrix} \right\} \quad (3.9)$$

y reescribirse, de modo más compacto, como

† Véanse las ecuaciones (2.37) y (2.38) (capítulo 2 apartado 4)

$$\langle\langle H^n \rangle\rangle = \sum_{\hat{P} \in S_{2n}}^{(2n)!} \langle\langle \hat{P} \rangle\rangle \langle\langle \hat{P} \rangle\rangle \quad (3.10)$$

donde

$$\langle\langle \hat{P} \rangle\rangle = \left\langle\left\langle \begin{array}{c} 1 \ 2, \ 3 \ 4, \ \dots, \ 2n-1 \ 2n \\ \hat{P}[1 \ 2, \ 3 \ 4, \ \dots, \ 2n-1 \ 2n] \end{array} \right\rangle\right\rangle \quad (3.11)$$

$$\langle\langle \hat{P} \rangle\rangle = \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}}^K \sum_{\{k\}}^K \left\{ \begin{array}{c} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ \hat{P}[i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n] \end{array} \right\} \quad (3.12)$$

Puesto que el paso de la ecuación (3.1) a la ecuación (3.9) (o equivalentemente a la ecuación (3.10)) implica únicamente una reestructuración de los coeficientes de propagación, los factores de interacción permanecen inalterados. Por tanto, podemos usar los mismos diagramas que hemos asociado a los $2n!$ términos de la ecuación (3.1) (ó de la ecuación (3.6)) para caracterizar los $2n!$ factores de interacción (ecuación(3.12)).

De la ecuación (3.9) se concluye que hay $2n!$ factores de interacción distinguibles y, por tanto, $2n!$ diagramas diferenciados que los representan. Ahora bien, estos diagramas no son todos distintos. Llamaremos diagramas equivalentes a aquellos que están asociados a factores de interacción que den lugar a una misma evaluación.

Un aspecto relevante del método diagramático es, como veremos, la inmediata identificación de términos equivalentes; es decir, factores de interacción igualmente evaluados. A lo largo de este capítulo demostraremos que las simetrías que presentan tales factores, tienen una transcripción topológica simple que, en ultimo término, es lo que permite el uso de un método diagramático.

3.2.2.- Diagramas equivalentes

Comencemos este apartado resaltando la similitud existente entre la ecuación (3.6) y la fórmula correspondiente al término principal de orden n de una expansión perturbacional independiente del tiempo (Paldus y Cizek 1976, p. 106):

$$K^{(n)} = \langle \phi_0 | \widehat{W} \widehat{P}_0 \widehat{W} \dots \widehat{P}_0 \widehat{W} | \phi_0 \rangle \quad (3.13)$$

donde $|\phi_0\rangle$ es el estado no perturbado de referencia y \widehat{W} y \widehat{P}_0 son los operadores de perturbación y proyección respectivamente, cuyo producto es *no* conmutativo.

Como es sabido, la ecuación (3.13) está relacionada con diagramas de Goldstone tanto conexos como no conexos. Sin embargo, existe una cancelación de *todos* los diagramas no conexos provenientes del término principal, ecuación (3.13), con los diagramas que provienen del resto de términos correspondientes al mismo orden n de la expansión perturbacional (teorema "linked cluster"). Como consecuencia, cualquier contribución a un orden n dado de la expansión perturbacional puede ser representada mediante un diagrama conexo.

Puesto que no ocurre algo similar a lo anterior en la ecuación (3.6) ó (3.10), no podemos usar ningún tipo de teorema "linked cluster" para eliminar los diagramas no conexos en nuestro caso. Por tanto, ellos estarán presentes en la transcripción diagramática de la ecuación (3.10). Por otra parte, el producto de integrales generalizadas es conmutativo y, por consiguiente, algunos diagramas correspondientes a términos distintos en una expansión perturbacional, corresponderán a factores de interacción $\langle \{\widehat{P}\} \rangle$ equivalentes. Todas las llamadas *versiones temporales* de un diagrama (originadas mediante permutación de vértices) corresponden a contribuciones distintas en una expansión perturbacional, pero representarán en mismo factor de interacción.

En definitiva, podemos etiquetar (y evaluar) los diferentes factores de interacción de la ecuación (3.10) utilizando los mismos diagramas de Goldstone que se utilizan para evaluar una expansión perturbacional si añadimos los correspondientes diagramas no conexos asociados a cada orden n y tomamos sólo una (cualquiera) de las versiones temporales que cualquier diagrama pueda tener.

3.2.3.- Diagramas de Hartree-Fock

Los diagramas de Hartree-Fock son aquellos diagramas de Goldstone que presentan conexiones internas en uno o más vértices. En la siguiente figura pueden verse algunos ejemplos (*a* y *b* presentan conexiones internas en un solo vértice, mientras que *c* las presenta en dos de ellos):

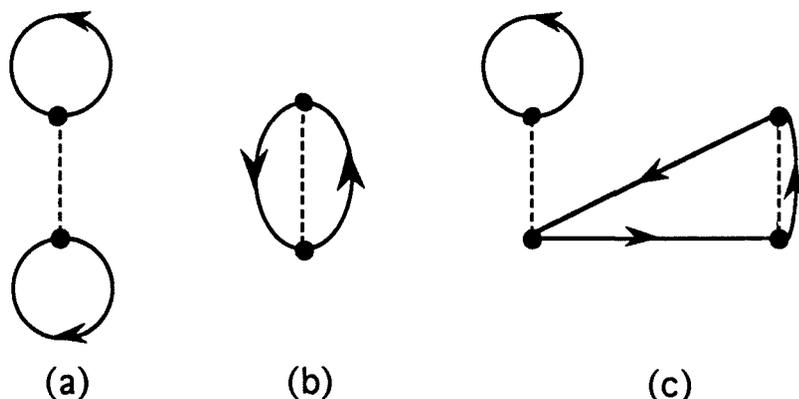
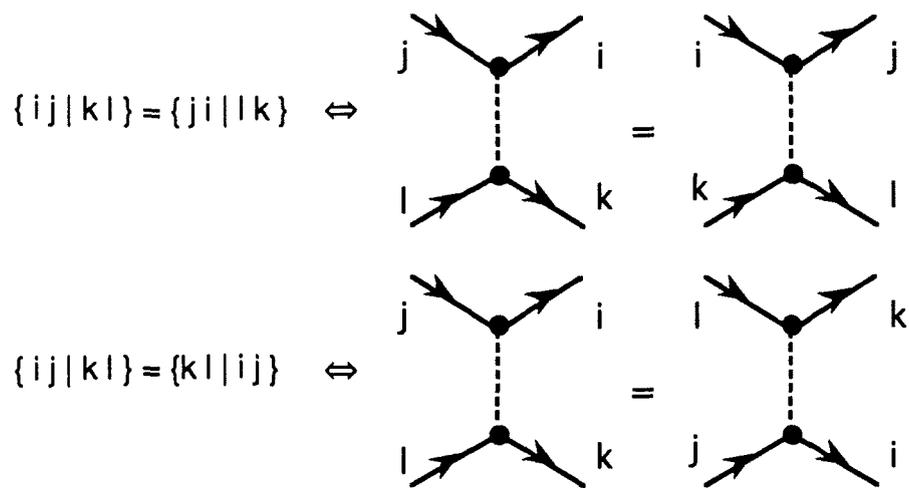


Figura 3.2

Este tipo de diagramas puede ser eludido en las expansiones diagramáticas MBPT si uno usa operadores que sean funciones de N-productos (respecto del nivel de Fermi) de creadores y aniquiladores ("operators in their N-product form"). Para más detalles ver Paldus y Cizek 1976. Sin embargo, nosotros no podemos utilizar estrategias similares para evitar la aparición de tales diagramas cuando clasificamos (y evaluamos) factores de interacción. Las diferencias entre el término principal de una expansión MBPT de orden n , ecuación (3.13), y los factores de interacción son claras. En la versión diagramática de la ecuación (3.13) las flechas representan spinorbitales ocupados (huecos) o vacantes (partículas), mientras que los operadores de densidad en la ecuación (3.1) son libres de spin y las etiquetas que aparecen en las integrales bielectrónicas son etiquetas orbitales. Por tanto, las flechas en la representación diagramática de los factores de interacción representan orbitales. Por otra parte, el formalismo hueco/partícula no es aplicable a los factores de interacción y algunas "inversiones hueco/partícula" o cambios en el sentido de las flechas, están permitidas. Estas inversiones son consecuencia de las simetrías que tienen las integrales bielectrónicas generalizadas. En los esquemas siguientes puede verse la transcripción diagramática de las mencionadas simetrías:



Las diferencias entre los términos que aparecen en una expansión MBPT y los factores de interacción, no nos permiten utilizar sin más las propiedades que los diagramas representativos de una expansión MBPT poseen. Ahora bien, ello no significa que no podamos obviar la aparición de diagramas de Hartree-Fock. De hecho vamos a desarrollar a continuación un método gráfico que *no* hace uso explícito de los diagramas de Hartree-Fock para etiquetar y evaluar factores de interacción.

3.3.-METODO DIAGRAMATICO PARA LA EVALUACION DE FACTORES DE INTERACCION

En teoría de perturbaciones los operadores mono y bielectrónicos se representan gráficamente mediante los siguientes diagramas:

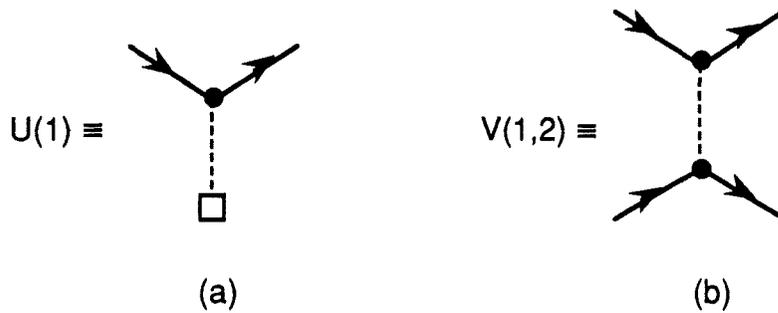
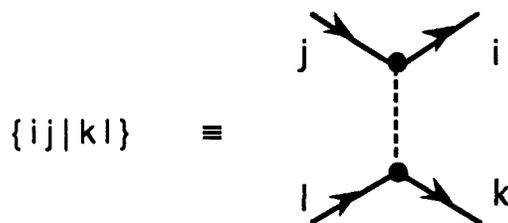


Figura 3.3

Al trabajar con factores de interacción, sólo encontramos un tipo de integrales bielectrónicas generalizadas. Estas integrales las representamos gráficamente mediante el diagrama *b* de la figura 3.3. Este hecho supone una gran simplificación en la representación diagramática de los factores de interacción respecto de la teoría MBPT diagramática. Sin embargo la aparición de los diagramas de Hartree-Fock, que son *a priori* inevitables, conlleva una adicional complejidad al método gráfico. Con objeto de aproximarnos tanto como sea posible al modo de trabajar en la teoría MBPT diagramática, vamos a "enmascarar" la presencia de diagramas de Hartree-Fock asumiendo que aparecen tres tipos de integrales (o vértices) en los factores de interacción. Uno de ellos es el vértice standard de dos cuerpos (diagrama 3.3.b),



Los dos restantes tipos representan pseudovértices o vértices efectivos de un cuerpo, y están asociados a integrales generalizadas en las que existe la repetición de una etiqueta:

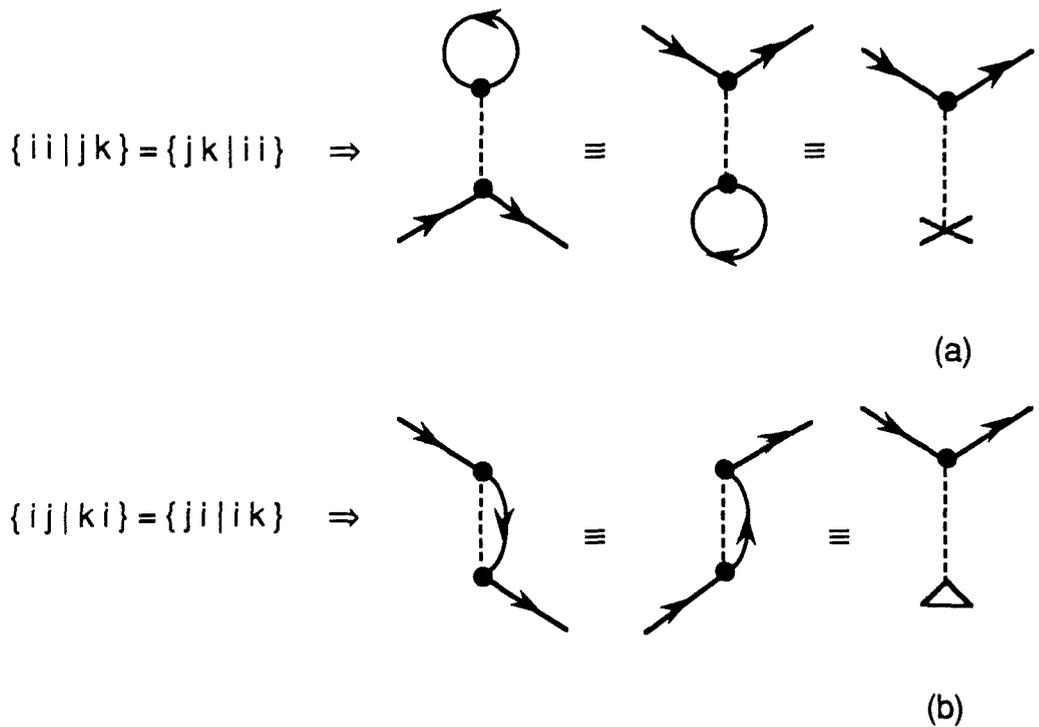
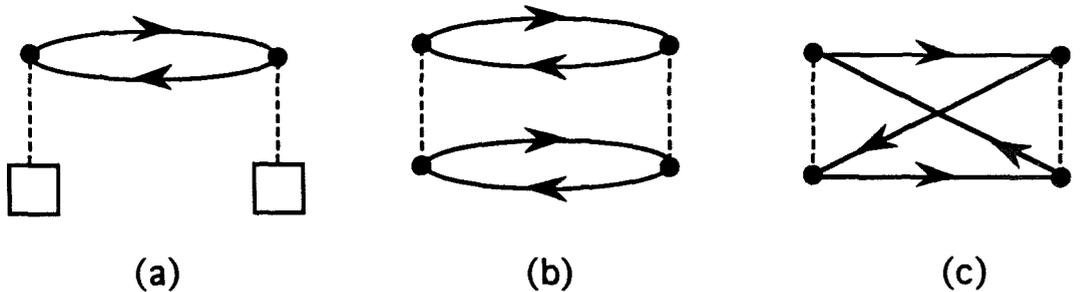


Figura 3.4

El uso de vértices 3.4.a y 3.4.b junto con 3.3.b permite asignar a los factores de interacción diagramas sin conexiones internas en los vértices. Esto es, permite evitar el uso de diagramas de Hartree-Fock. Trabajando de este modo el paralelismo con la teoría MBPT diagramática es máximo: hay vértices mono y bielectrónicos (si bien en nuestro caso hay dos tipos de vértices monoeléctrónicos en vez de uno como en la teoría MBPT diagramática) y no es necesario el concurso de los diagramas de Hartree-Fock.

A continuación vamos a mostrar cómo funciona el método diagramático, escogiendo como ejemplo la segunda potencia del operador Hamiltoniano. Los diagramas conexos correspondientes al segundo orden de una expansión MBPT son:



Puesto que al clasificar los factores de interacción nos encontramos con dos tipos de pseudovértices monoeléctricos (ver diagramas *a* y *b* de la Figura 3.4), el diagrama *a* de la Figura 5.3 conduce a tres diagramas diferentes:

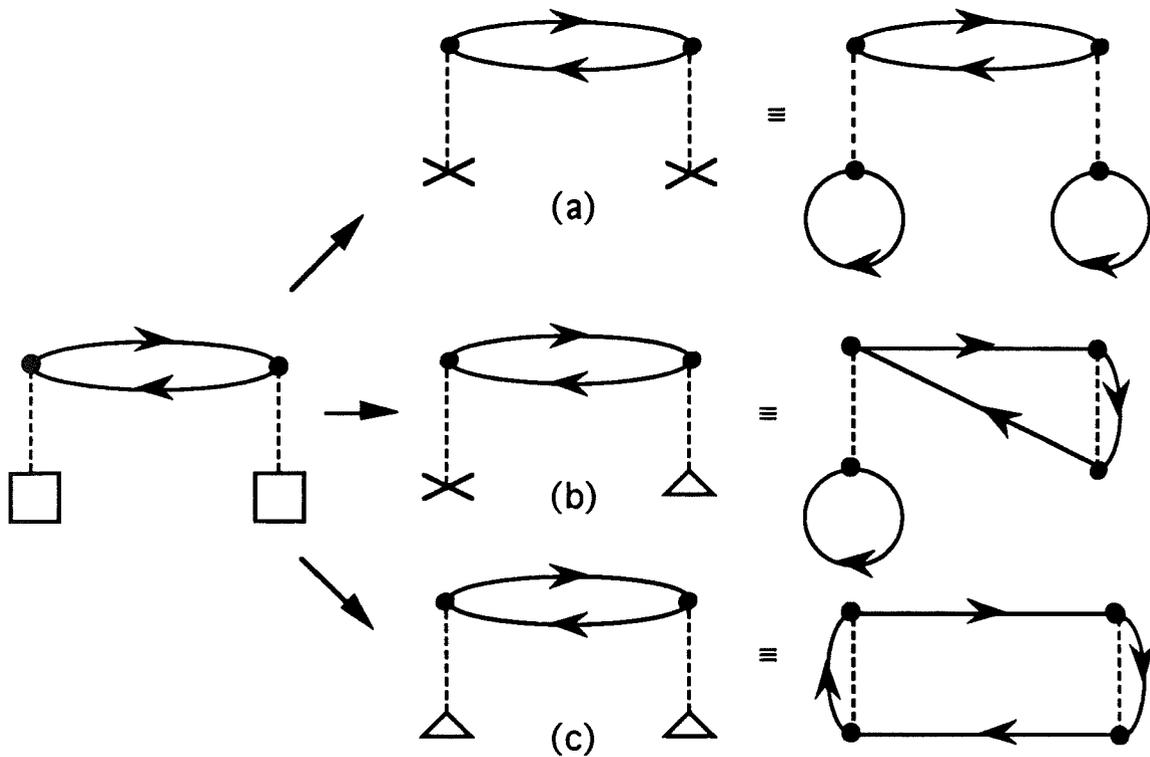
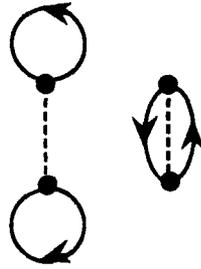


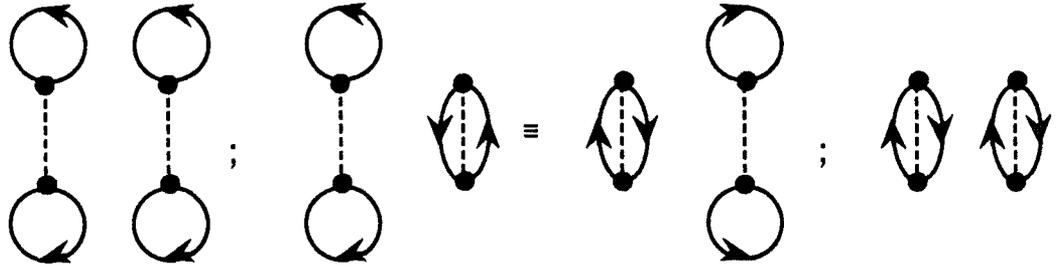
Figura 3.6

En la Figura 3.6 los diagramas *a*, *b* y *c* han sido *expandidos* para mostrar la equivalencia entre uso de diagramas de Hartree-Fock y el de pseudovértices de un cuerpo; así como para hacer mas sencilla la posterior evaluación de diagramas.

Como ya hemos mencionado anteriormente, debemos considerar también todos los diagramas no conexos. Estos pueden ser obtenidos mediante todos los posibles productos de diagramas pertenecientes a potencias más bajas (o a ordenes más bajos de las expansiones MBPT). Con respecto al ejemplo que estamos desarrollando (segunda potencia), tenemos como único orden más bajo el primero. Los únicos diagramas de primer orden que existen son los diagramas *a* y *b* de la Figura 3.2. Es decir:

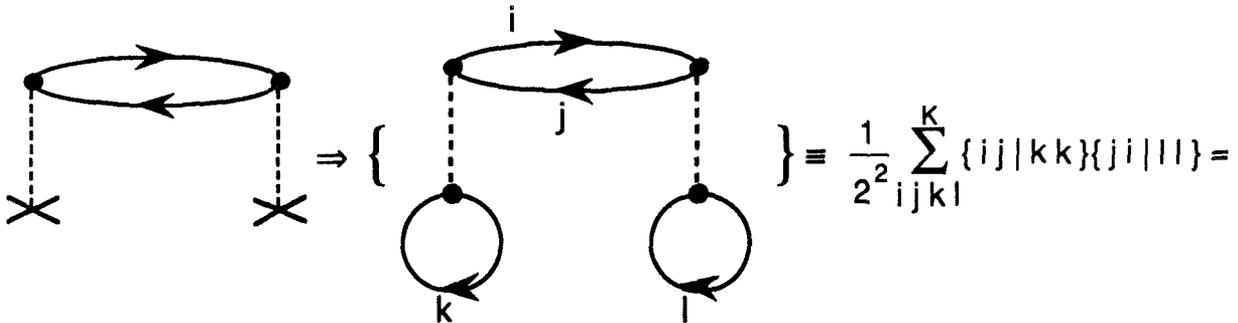


Con ellos podemos formar tres productos distintos:



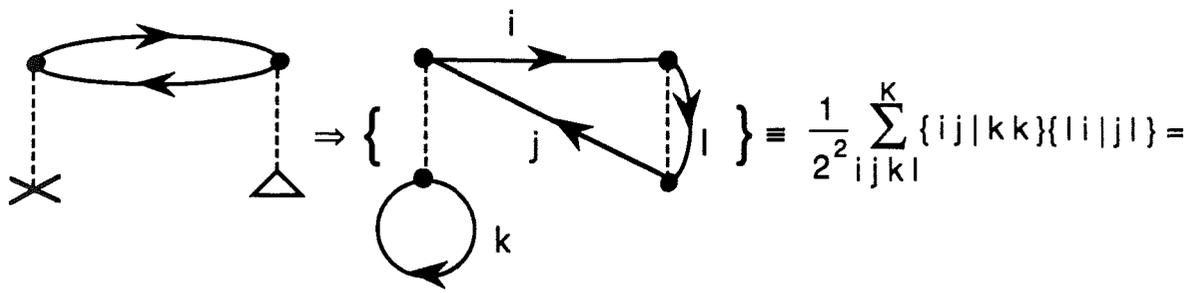
Nótese que en virtud del carácter conmutativo del producto de integrales, sólo una de las dos versiones temporales 3.7.b ó 3.7.c debe ser considerada.

A continuación vamos a ver cuales son los factores de interacción distintos que aparecen en el cálculo de $\text{Tr } H^2$. Para ello tomaremos todos los diagramas (distintos) de segundo orden (ver Figura 3.5, 3.6 y 3.7) y procederemos a su evaluación[†]:

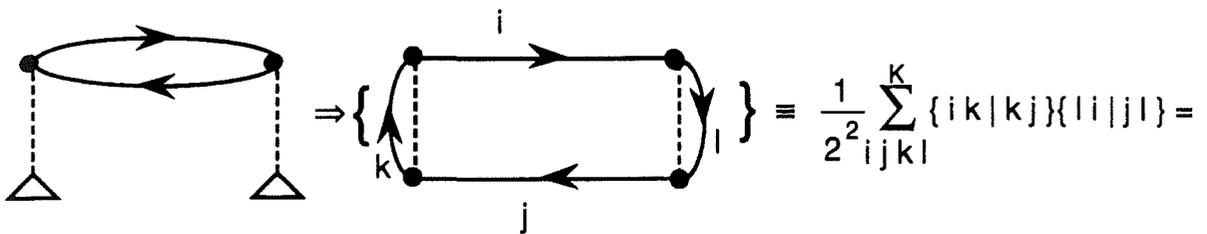


$$\sum_{ij}^K J_{ij} J_{ji} = \text{Tr}(J^2)$$

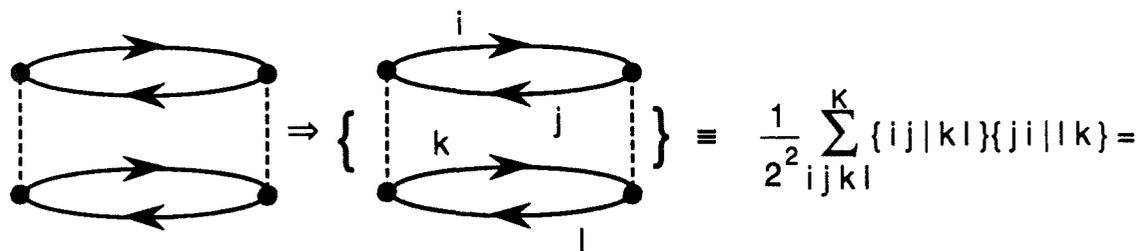
[†]Nótese que cada esqueleto orientado va acompañado por un diagrama entre llaves con etiquetas explicitadas. Los diagramas entre llaves han sido incluidos para facilitar la evaluación de los esqueletos orientados: las etiquetas simplemente representan aquí a los índices mudos sobre los que se efectúan las sumas.



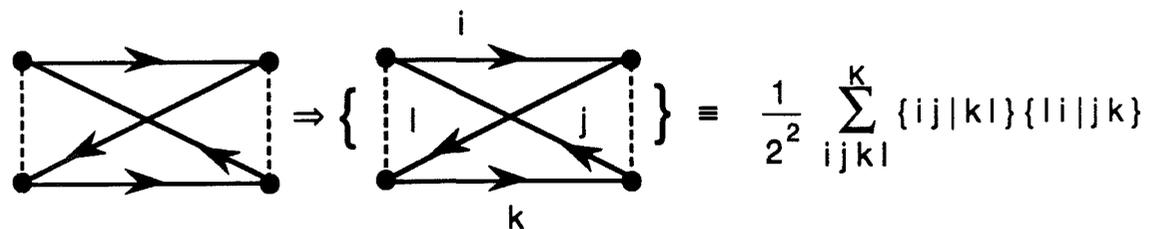
$$\sum_{ij} J_{ij} K_{ji} = \text{Tr}(J K)$$

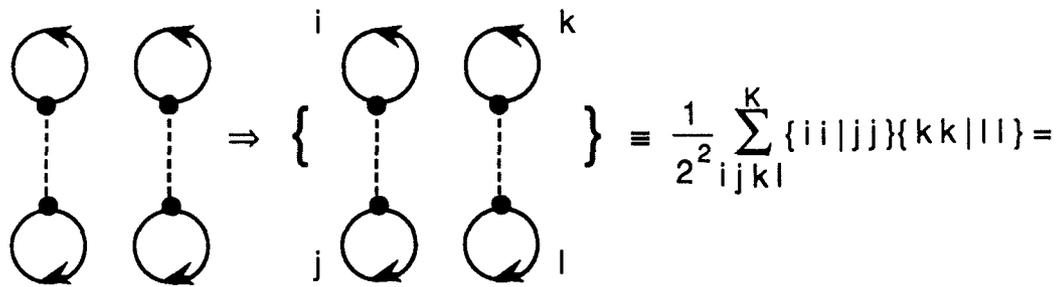


$$\sum_{ij} K_{ij} K_{ji} = \text{Tr}(K^2)$$

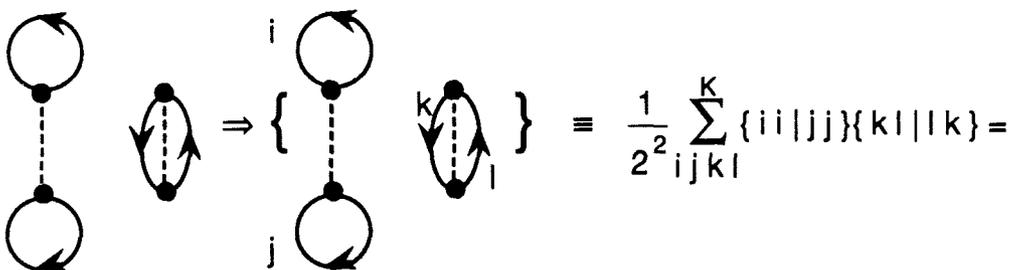


$$\frac{1}{2^2} \sum_{ij} \{ij|kl\}^2$$

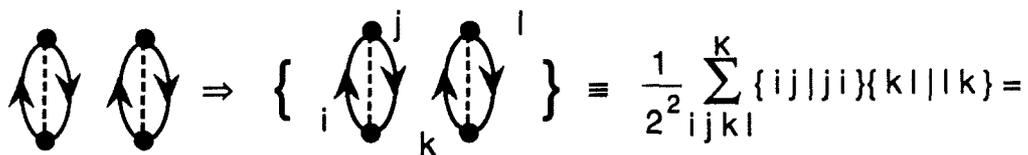




$$\sum_i^K J_{ii} \sum_k^K J_{kk} = (\text{Tr } J)^2$$



$$\sum_i^K J_{ii} \sum_k^K K_{kk} = \text{Tr } J \text{Tr } K$$



$$\sum_i^K K_{ii} \sum_k^K K_{kk} = (\text{Tr } K)^2$$

Los tres últimos factores de interacción resultan ser nulos cuando consideramos momentos centrados (es decir, cuando hacemos $\text{Tr } J = \text{Tr } K = 0$). Por tanto podemos establecer la siguiente regla:

"Para momentos centrados, aquellos diagramas que contengan vértices desconectados conducen a una evaluación nula y, por tanto, no es necesario que sean considerados"

3.4.-DIAGRAMAS Y PERMUTACIONES: METODO COMPUTACIONAL

En la sección anterior hemos aplicado el método diagramático, introducido en la sección 3.2, a la clasificación y evaluación de los factores de interacción correspondientes a la segunda potencia del operador Hamiltoniano. La disposición relativa de índices en un factor de interacción tiene su correspondiente traducción diagramática en la topología de los diagramas de Goldstone, si permitimos las permutaciones horizontales (izquierda-derecha) de los vértices, así como los intercambios verticales de puntos pertenecientes a un mismo vértice.

Aunque el método diagramático es bastante simple, su utilización en potencias relativamente altas puede llegar a ser prohibitiva. La tarea de dibujar todos los diagramas necesarios para la evaluación de la cuarta potencia del operador Hamiltoniano, resulta ya demasiado laboriosa. Por otra parte, el riesgo de omitir algún diagrama es elevado. Para paliar este inconveniente hemos desarrollado una traducción algebraica de los diagramas. Dicha translación consiste en la definición de un conjunto de etiquetas (que agruparemos en forma de vectores), las cuales se corresponden biunívocamente con los diagramas; es decir, con los distintos factores de interacción. El uso de lenguajes de tratamiento simbólico (MATHEMATICA, MAPPLE, etc.) nos permite aplicar el método algebraico de modo automático con ayuda del ordenador; y es por ello que nos referiremos de ahora en adelante a dicho método como método computacional.

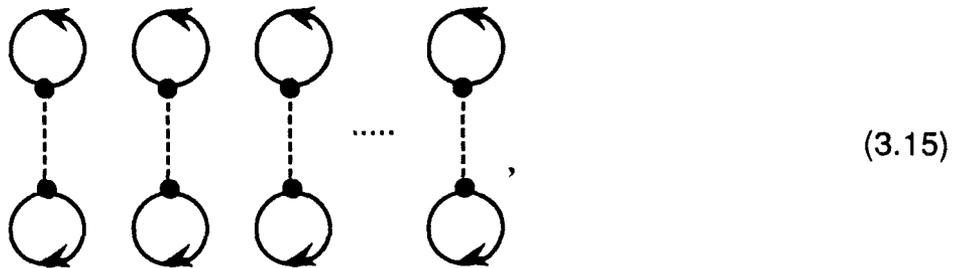
En la presente sección introduciremos este método. Veremos como obtener los vectores representativos de los diagramas a partir de los propios diagramas. Por otra parte, como ya hemos dicho, existe una correspondencia biunívoca entre diagramas (tomando sólo una versión temporal) y los factores de interacción; con lo cual, la permutación \hat{P} representativa de un factor de interacción (ver ecuación (3.12)), será a su vez representativa del diagrama asociado (concretamente de una versión temporal particular). Por consiguiente, veremos en segundo lugar como pueden obtenerse los vectores que etiquetan factores de interacción (o diagramas asociados) directamente de la permutación representativa \hat{P} . Finalmente, mostraremos como reproducir un diagrama partiendo de las etiquetas vectoriales representativas del mismo (o del factor de interacción asociado). Para este último propósito utilizaremos como "intermediatos" los diagramas de Hugenholtz; los cuales, mediante expansión de sus vértices, dan lugar a los correspondientes diagramas de Goldstone.

3.4.1.- Translación vectorial de los diagramas. Vectores a partir de permutaciones

El propósito de esta sección es establecer una correspondencia biunívoca entre los diagramas de Goldstone no equivalentes y un conjunto de etiquetas numéricas organizadas a modo de vectores. Para ello, definimos como referencia el diagrama asociado a $(\text{Tr} J)^n$, es decir, al factor de interacción

$$\begin{aligned} \left\langle \left\{ \begin{array}{l} i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \\ i_1 k_1, i_2 k_2, \dots, i_n k_n \end{array} \right\} \right\rangle &= \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}} \sum_{\{k\}} \prod_{q=1}^n \{i_q i_q | k_q k_q\} = \prod_{q=1}^n \frac{1}{2^n} \sum_{\{i\}} \sum_{\{k\}} \{i_q i_q | k_q k_q\} \\ &= \prod_{q=1}^n \sum_{\{i\}} J_{i_q i_q} = \prod_{q=1}^n \text{Tr} J = (\text{Tr} J)^n \end{aligned} \quad (3.14)$$

El diagrama de referencia es pues,



y la permutación que lo define es la identidad. Cualquier otro factor de interacción estará caracterizado por una permutación \hat{P} actuando sobre el conjunto de índices inferiores. Paralelamente, cualquier otro diagrama distinto al (3.15) estará caracterizado por una permutación \hat{P} de las flechas entrantes del diagrama de referencia. Nótese que $\hat{P} \in S_{2n}$, siendo n el número de vértices del diagrama.

Es sencillo obtener la permutación \hat{P} representativa de un diagrama determinado. Para ello adoptamos el criterio:

- i) Numeramos los vértices del diagrama en orden creciente $1, 2, 3, \dots, n$.
- ii) Etiquetamos las flechas salientes correspondientes a los puntos superior/inferior de un vértice i por $2i-1/2i$.

Puesto que un diagrama de Goldstone está formado por un conjunto de ciclos orientados; podemos escribir la permutación correspondiente a un determinado ciclo sin más que escribir los índices involucrados en el mismo, empezando por el más pequeño y en sentido opuesto al de circulación. El conjunto

de todas las permutaciones correspondientes a los distintos ciclos de que consta el diagrama, nos dará la permutación global \hat{P} , asociada. (Antes de etiquetar las flechas debe tenerse la precaución de expandir los pseudovértices de de un cuerpo, caso de que los haya).

Veamos un par de ejemplos:

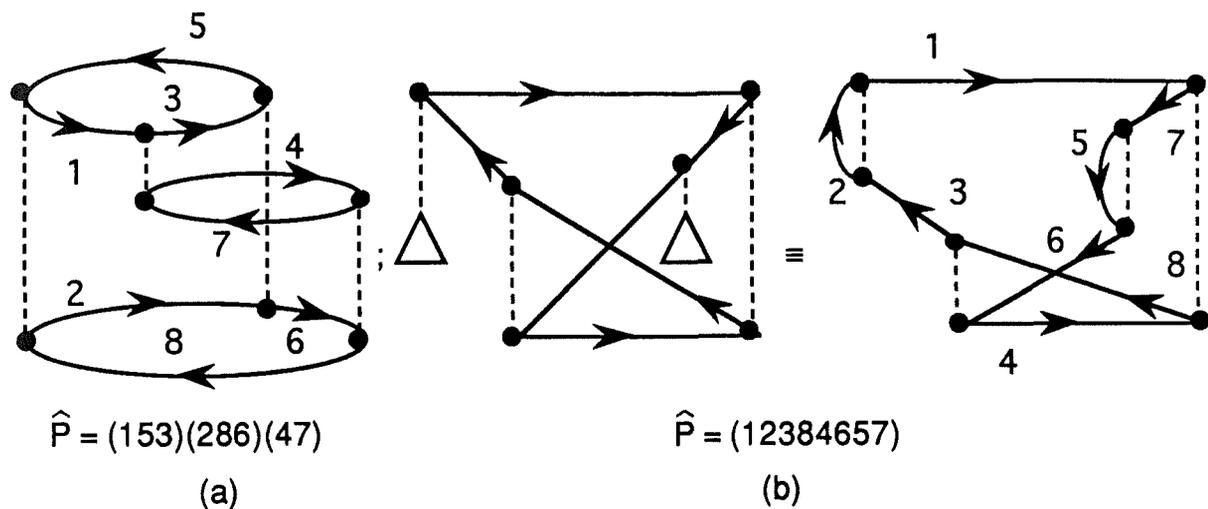


Figura 3.8

Es muy sencillo identificar, directamente del diagrama, la clase S_{2n} a la que pertenece la permutación \hat{P} asociada. En efecto, la clase vendrá determinada por los ciclos (trayectorias cerradas) que aparecen en el diagrama. La longitud de tales ciclos coincidirá, a su vez, con el número de puntos conectados. Téngase en cuenta que cuando un ciclo incluya pseudovértices, su longitud deberá ser incrementada en 0/1 por cada vértice de tipo x/Δ incluido. Esto último resulta evidente al expandir los pseudovértices que puedan aparecer en el diagrama. Por ejemplo los diagramas *a* y *b* de la Figura 3.8 están asociados a permutaciones, que pertenecen a las clases $[3^2 2]$ y $[8]$ respectivamente.

Puesto que las permutaciones pertenecientes a clases distintas de un mismo grupo simétrico tienen diferente estructura cíclica, lo mismo ocurre con los diagramas asociados a dichas permutaciones. Por tanto, podemos afirmar que tales diagramas serán no-equivalentes. Como consecuencia de lo anterior, tenemos una primera etiqueta para clasificar diagramas. Esta es la clase de S_{2n} (n es el número de vértices del diagrama) a la que pertenece la permutación

representativa del diagrama (o lo que es lo mismo, el conjunto de ciclos que contiene el diagrama).

La clase $[\lambda] = [1^{v_1} 2^{v_2} \dots p^{v_p}]$ de S_{2n} tiene n_λ elementos, donde n_λ viene dado por:

$$n_\lambda = \frac{(2n)!}{1^{v_1} v_1! 2^{v_2} v_2! \dots p^{v_p} v_p!} \quad (3.16)$$

Es decir, hay n_λ diagramas pertenecientes a la misma clase $[\lambda]$. Ahora bien, no todos ellos son equivalentes en el sentido de corresponder al mismo factor de interacción.

Con objeto de encontrar el conjunto de diagramas compatibles con un mismo factor de interacción, debemos añadir nuevas restricciones a la primera etiqueta constituida por la clase $[\lambda]$ de S_{2n} . En efecto, dado un par de diagramas con permutaciones pertenecientes a una misma clase de S_{2n} , ellos serán no-equivalentes (corresponderán a distinto factor de interacción) si el número de vértices conectados por al menos un ciclo es diferente en uno y otro caso. Por ejemplo, los diagramas (a) y (b) de la siguiente figura

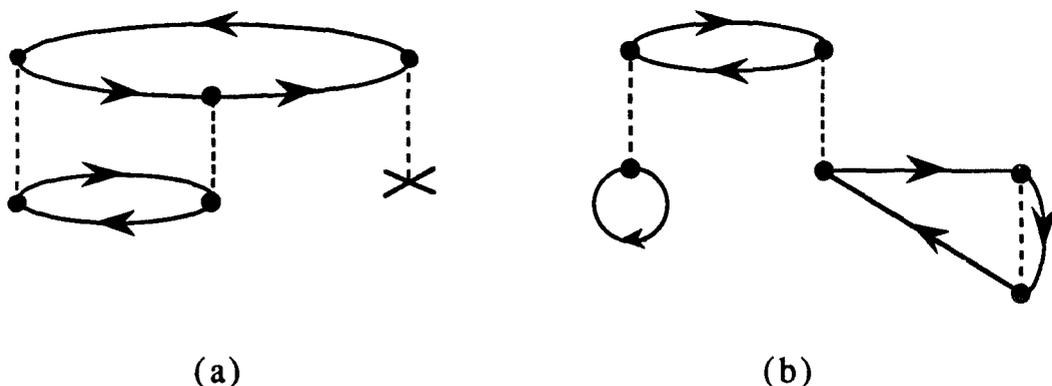


Figura 3.9

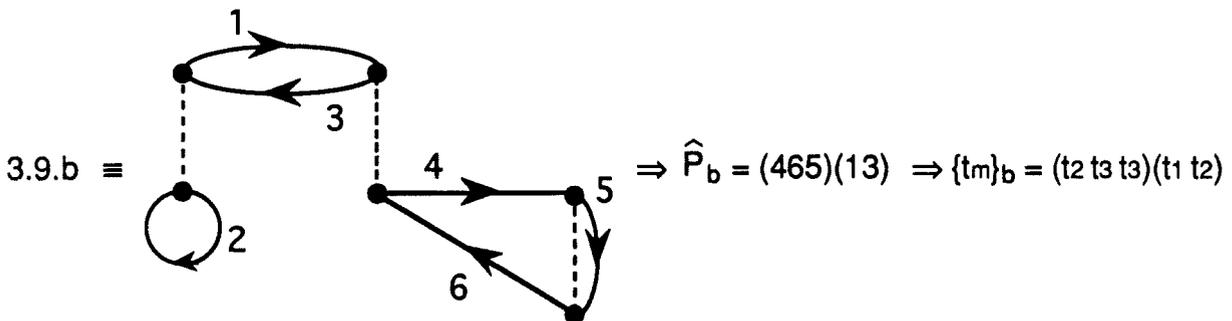
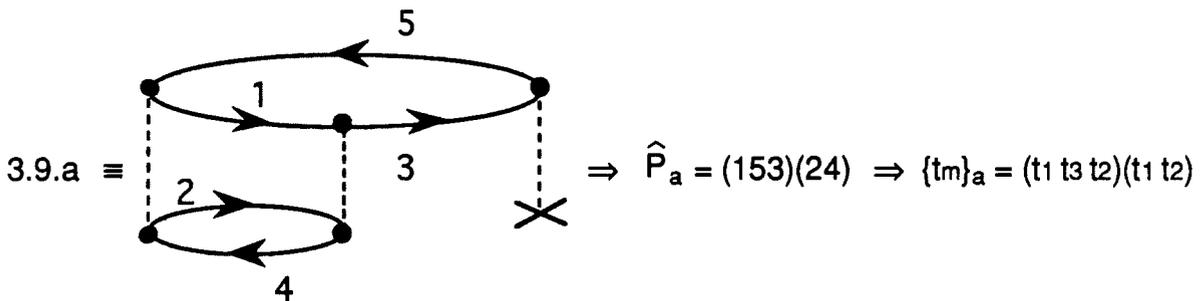
pertenecen a la misma clase $[3\ 2]$ de S_6 . Sin embargo, mientras el ciclo que conecta tres puntos en 3.9.a enlaza tres vértices distintos, el correspondiente ciclo en 3.9.b sólo une dos vértices. Evidentemente los dos diagramas de la Figura 3.9 son no-equivalentes (ninguna versión temporal de 3.9.a puede coincidir con 3.9.b y viceversa) y, por tanto, representan distinto factor de interacción.

Al objeto de distinguir diagramas no-equivalentes de una mismas clase $[\lambda]$, añadiremos una segunda etiqueta que indica el número de vértices conectados por

un ciclo. Esta segunda etiqueta resulta inmediata de la simple inspección del diagrama. Ahora bien, puesto que uno de nuestros objetivos es desarrollar un método computacional, vamos a ver como es posible obtener esta segunda etiqueta directamente de la permutación representativa del diagrama. Para ello, llamamos t_m ($m = 1, 2, \dots, n$) a cualquiera de los dos índices $2m-1, 2m$. Entonces,

"el número de vértices conectados por un ciclo en el diagrama coincide con el número de t_m distintos que aparecen en el correspondiente ciclo de la permutación \hat{P} asociada al diagrama"

Por ejemplo, los diagramas *a* y *b* de la Figura 3.9 corresponden a las siguientes permutaciones y, a partir de ellas, a las siguientes secuencias de índices t_m :



Observese como en ambas permutaciones \hat{P}_a, \hat{P}_b (o equivalentemente en ambos diagramas 3.9.1 y 3.9.b) las transposiciones implican dos t_m -índices diferentes, sin embargo a nivel de ciclos de 3 índices tenemos que en 3.9.a aparecen 3 t_m -índices distintos mientras que en 3.9.b aparecen sólo dos.

Esta segunda etiqueta debe ser ampliada incluyendo también el número de vértices implicados por todos los ciclos del diagrama. Esto es así en aras de poder diferenciar diagramas tales como:

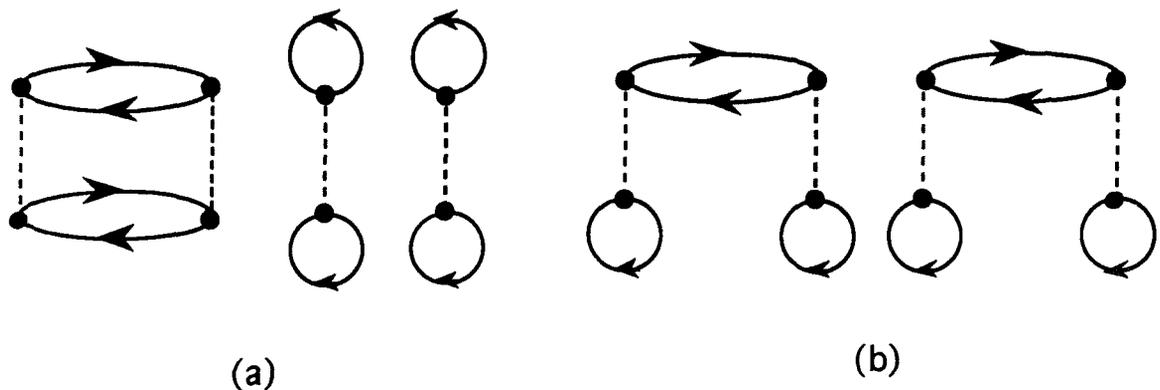


Figura 3.10

Nótese que tanto 3.10.a como 3.10.b pertenecen a la misma clase $[2^2]$ de S_8 y también en ambos casos, sus dos transposiciones, o ciclos de orden dos, involucran dos t_m -índices cada uno de ellos. En efecto:

$$3.10.a \Rightarrow \hat{P}_a = (13)(24) \Rightarrow \{t_m\}_a = (t_1 t_2)(t_1 t_2)$$

$$3.10.b \Rightarrow \hat{P}_b = (13)(57) \Rightarrow \{t_m\}_b = (t_1 t_2)(t_3 t_4)$$

Por tanto, hasta ahora, las etiquetas para los diagramas 3.10.a y 3.10.b serían las mismas. Es decir: $\{[2^2], (2,2)\}$. Sin embargo, puesto que el número total de t_m -índices diferentes (número total de vértices) implicado en 3.10.a es dos mientras que en 3.10.b es cuatro, podemos completar la segunda etiqueta y, de esta forma, diferenciar tales diagramas. En efecto:

$$3.10.a \Rightarrow \{[2^2], (2,2,2)\}$$

$$3.10.b \Rightarrow \{[2^2], (2,2,4)\}$$

Uno puede todavía encontrar diagramas que pese a tener comunes las dos etiquetas mencionadas, representan factores de interacción diferentes. Por ejemplo los diagramas *a* y *b* de la figura siguiente:

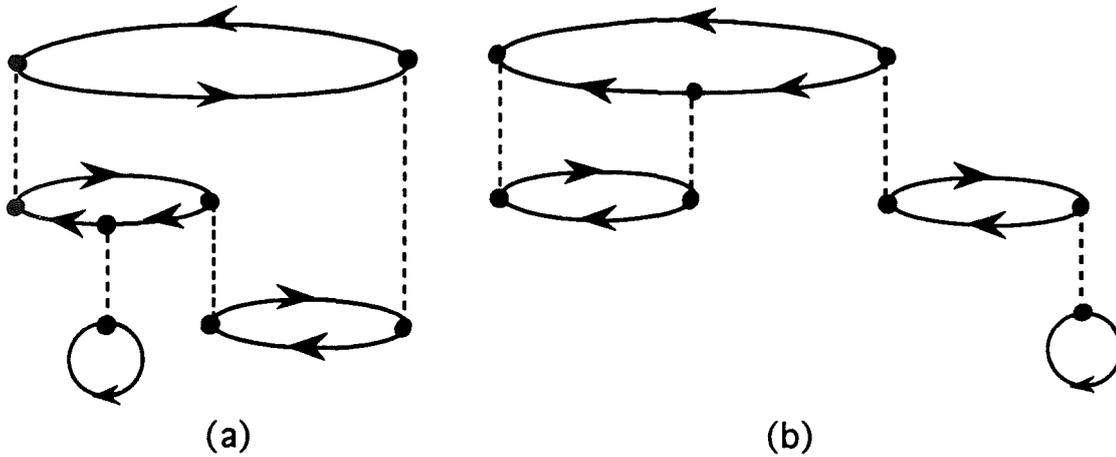


Figura 3.11

No es posible convertir 3.11.a en 3.11.b mediante simples permutaciones de vértices; es decir, los dos diagramas anteriores no son versiones temporales distintas de un mismo diagrama. Por consiguiente 3.11.a y 3.11.b representan factores de interacción distintos. En cambio nos encontramos con idéntico etiquetaje para ambos ($\{[3 \ 2^2], (3,2,2,4)\}$). Esto evidencia que todavía necesitamos nuevas etiquetas al objeto de tener una representación numérica inambigua de los diagramas (o equivalentemente, de los factores de interacción)

Introducimos una tercera etiqueta. Para ello consideramos las $\binom{n}{2}$ parejas distintas de vértices que podemos formar con los n vértices de un diagrama y contamos cuantas líneas los unen. El resultado es una secuencia de números enteros que ordenamos de modo ascendente. Para los anteriores diagramas 3.11.a y 3.11.b, esta nueva etiqueta resulta ser, respectivamente,

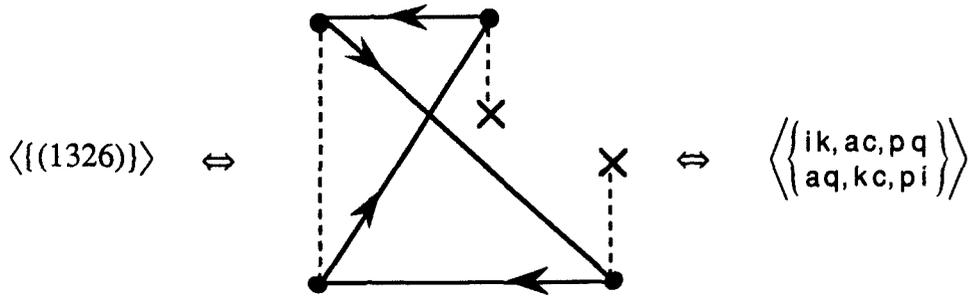
$$(0,1,1,1,2,2) \equiv (0,1^3,2^2) \quad \text{y} \quad (0,0,1,1,2,3) \equiv (0^2,1^2,2,3).$$

Esta tercera etiqueta permite distinguir los diagramas no-equivalentes 3.11.a y 3.11.b. En efecto:

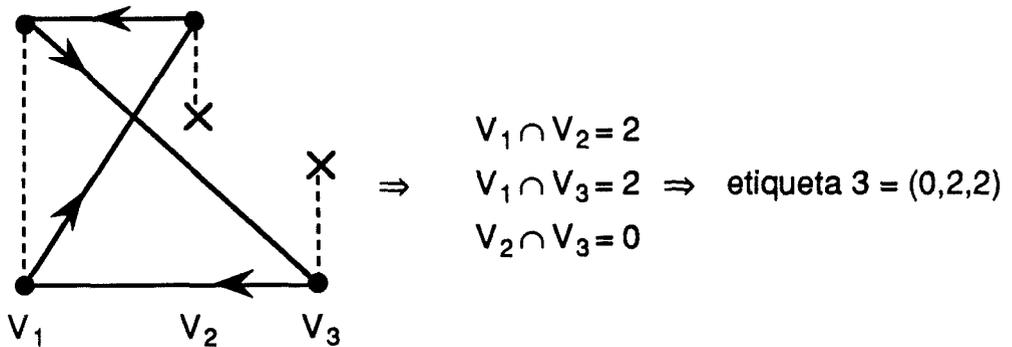
$$3.11.a \Rightarrow \{[3 \ 2^2], (3,2,2,4), (0,1^3,2^2)\} \neq \{[3 \ 2^2], (3,2,2,4), (0^2,1^2,2,3)\} \Rightarrow 3.10.b$$

Es interesante notar que a nivel de factores de interacción, esta tercera etiqueta equivale a hallar las longitudes de las intersecciones entre parejas de integrales bielectrónicas. Puesto que en $\text{Tr}(H^n)$ los factores de interacción contienen n integrales bielectrónicas, tendremos $\binom{n}{2}$ parejas distintas de integrales que nos darán una secuencia de $\binom{n}{2}$ componentes para la tercera etiqueta. Veamos, mediante un ejemplo, el paralelismo de obtener la tercera etiqueta a partir

de un diagrama o a partir del correspondiente factor de interacción. Consideremos para ello un factor de interacción perteneciente a $\text{Tr}(H^3)$ y su correspondiente diagrama:



$$\begin{aligned} \langle\langle(1326)\rangle\rangle &\Rightarrow \begin{array}{l} \text{Integral } I_1 = \{i \ a \ | \ k \ q\} \\ \text{Integral } I_2 = \{a \ k \ | \ c \ c\} \\ \text{Integral } I_3 = \{p \ p \ | \ q \ i\} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} I_1 \cap I_2 = \{a, k\} ; \text{Lenght}[I_1 \cap I_2] = 2 \\ I_1 \cap I_3 = \{i, q\} ; \text{Lenght}[I_1 \cap I_3] = 2 \\ I_2 \cap I_3 = \{\emptyset\} ; \text{Lenght}[I_2 \cap I_3] = 0 \end{array} \\ &\Rightarrow \text{etiqueta } 3 = (0, 2, 2) \end{aligned}$$



Obsérvese también, que esta tercera etiqueta define inambiguamente el esqueleto del diagrama de Hugenholtz subyacente en el diagrama de Goldstone considerado ya que nos dice cuantas líneas conectan los diferentes vértices. Un simple ejemplo aclarará lo anterior† :

† Recuérdese que un diagrama de Hegenholtz puede obtenerse a partir de uno de Goldstone al colapsar en uno (degenerar) los puntos en cada vértice.

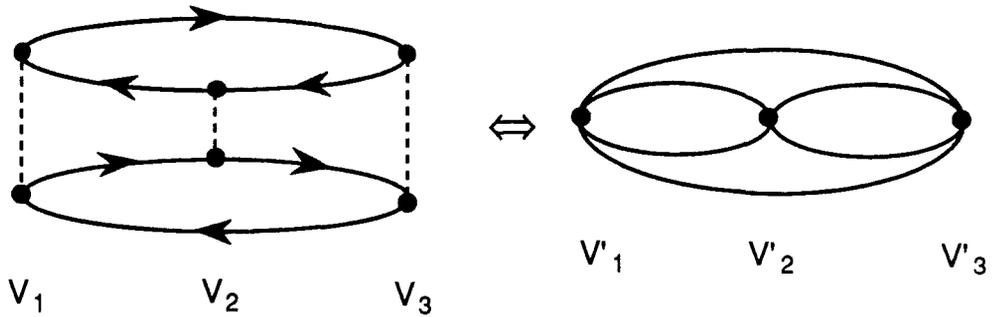


Figura 3.12

Para los diagramas de la Figura 3.12 tenemos que:

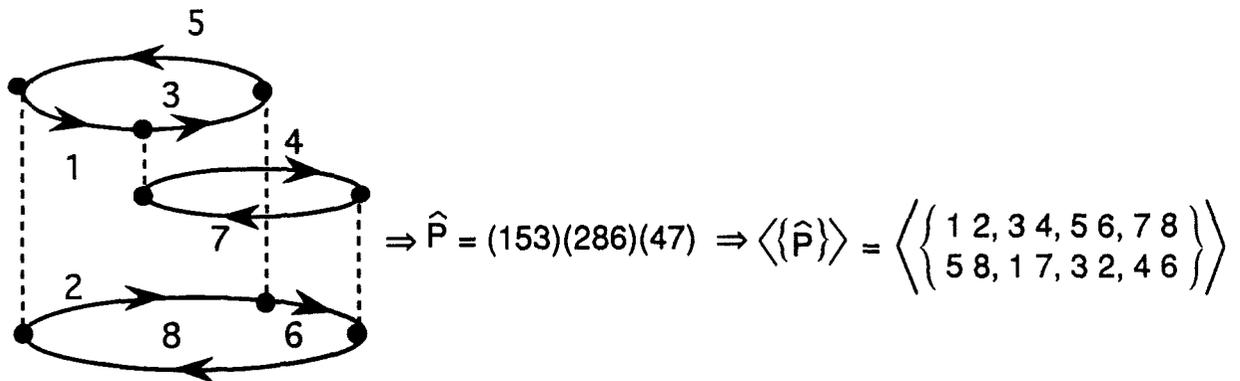
$$\begin{aligned}
 V_1 \cap V_2 &= V_1' \cap V_2' = 2 \text{ líneas} \\
 V_1 \cap V_3 &= V_1' \cap V_3' = 2 \text{ líneas} \\
 V_2 \cap V_3 &= V_2' \cap V_3' = 2 \text{ líneas}
 \end{aligned}$$

por lo tanto etiqueta $3 = (2,2,2)$. Puesto que la etiqueta 3 determina unívocamente el diagrama de Hugenholtz subyacente en el diagrama de Goldstone considerado, ésta contiene una información substancial acerca del diagrama. El lector puede preguntarse porqué no hemos considerado a la etiqueta 3 como la principal, y por tanto primera, a la hora de clasificar los diagramas de Goldstone. La razón que nos ha llevado a considerar la clase de la permutación como primera etiqueta se fundamenta en el hecho de que cuando calculamos $\text{Tr}(H^n)$, sumamos productos de coeficientes de propagación y factores de interacción. Los distintos coeficientes de propagación están completamente especificados por la clase del grupo simétrico y por los llamados enganches superiores de la permutación (ver apartado 2.3.1). Por tanto, la única etiqueta común a coeficientes de propagación y factores de interacción es la clase $[\lambda]$ de S_{2n} a la que pertenece la permutación representativa de ambos, y ello hace que sea considerada la clase como primera etiqueta.

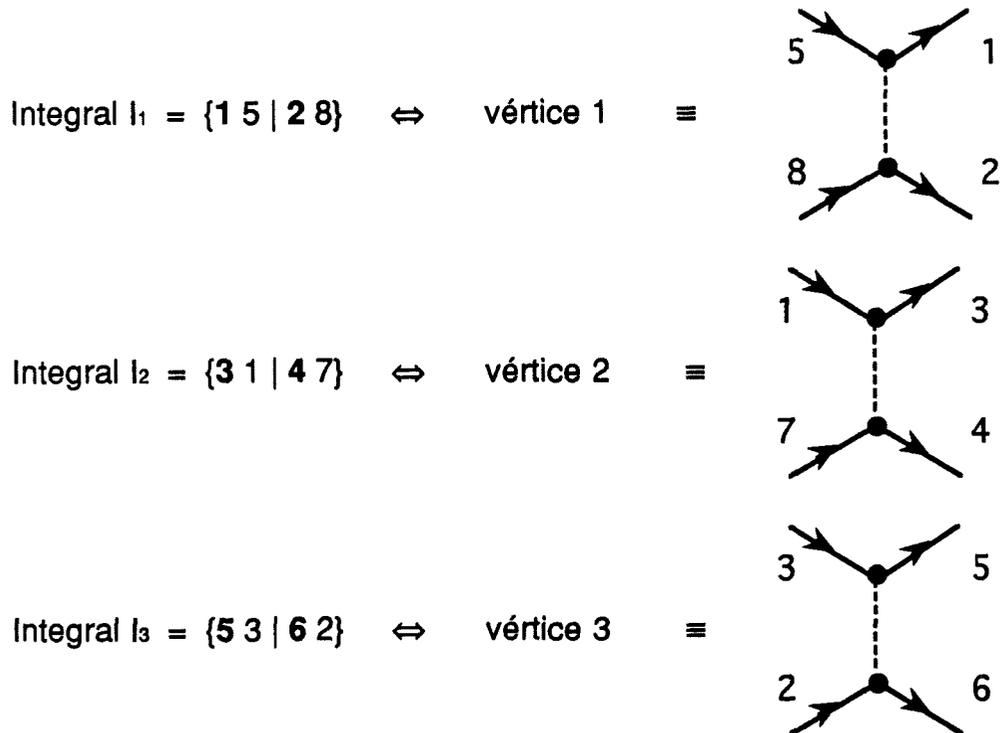
Veamos, a continuación, como obtener esta tercera etiqueta directamente de la permutación sin necesidad de considerar el diagrama asociado (no perdamos de vista que estamos interesados en la obtención de un método computacional y por lo tanto "ciego"). Para este propósito, reescribimos las etiquetas superiores del factor de interacción $\langle\langle \hat{P} \rangle\rangle$ -ver ecuación (3.12)- como $(1\ 2, 3\ 4, \dots, 2n-1\ 2n)$. Puesto que los índices superiores corresponden a flechas salientes en la ecuación (3.8), la i -ésima integral del factor de interacción y su correspondiente diagrama son:

$$\{2i-1, x \mid 2i, y\} \equiv \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} & \swarrow & \searrow \\ & \bullet & \\ & \vdots & \\ & \bullet & \\ & \swarrow & \searrow \\ & & \end{array} \\ \begin{array}{ccc} & \swarrow & \searrow \\ & \bullet & \\ & \swarrow & \searrow \\ & & \end{array} \end{array} \quad (3.17)$$

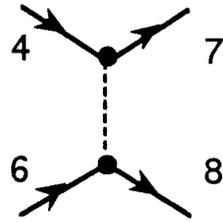
donde x, y corresponden a los índices que la permutación \hat{P} (representativa del factor de interacción) asigna como líneas entrantes en los puntos donde $2i-1$ y $2i$ representan las líneas salientes. Para llegar a una mayor comprensión del efecto de \hat{P} sobre las etiquetas de los factores de interacción, observemos el siguiente ejemplo:



Asociemos ahora cada integral del factor de interacción con el correspondiente vértice del diagrama:



Integral $I_4 = \{7\ 4 \mid 8\ 6\}$ \Leftrightarrow vértice 4 \equiv



Nótese cómo a partir de \hat{P} resulta muy sencillo obtener el índice b que la permutación coloca en la posición a del conjunto de etiquetas inferiores del correspondiente factor de interacción. (O equivalentemente, la flecha b que la permutación \hat{P} asigna como entrante en el mismo punto y vértice de la flecha saliente a):

" b es simplemente el índice siguiente al a en la permutación \hat{P} ."[†]

Con objeto de obtener el número f_{ij} de líneas comunes a dos vértices i y j , leemos de la permutación \hat{P} asociada al diagrama los índices correspondientes a flechas entrantes en los lugares $2i-1, 2i, 2j-1, 2j$. Si a dichos índices les llamamos x, y, r, s tendremos que:

$$f_{ij} = \text{Length} [(\{2i-1, 2i\} \cap \{r, s\}) \cup (\{2j-1, 2j\} \cap \{x, y\})] \quad (3.18)$$

Ejemplo.- Sea $\hat{P} = (1236)(45)$ una permutación representativa de cierto diagrama (y por tanto de cierto factor de interacción) perteneciente a $\text{Tr}(H^3)$. Obtengamos la etiqueta 3 mediante la aplicación de la ecuación (3.18).

$$\begin{aligned} f_{12} &= \text{Length} [(\{1, 2\} \cap \{2, 5\}) \cup (\{3, 4\} \cap \{3, 6\})] \\ &= \text{Length} [\{2\} \cup \{3\}] = \text{Length} [\{2,3\}] = 2 \end{aligned}$$

$$f_{13} = \text{Length} [(\{1, 2\} \cap \{4, 1\}) \cup (\{5, 6\} \cap \{3, 6\})] = 2$$

$$f_{23} = \text{Length} [(\{3, 4\} \cap \{4, 1\}) \cup (\{5, 6\} \cap \{2, 6\})] = 2$$

Por tanto la etiqueta 3 para \hat{P} resulta ser (2,2,2).

Con las tres etiquetas que hemos introducido todavía no podemos diferenciar diagramas tales como los dos siguientes:

[†]Sobreentendemos que el índice final de un ciclo de una permutación precede al primero de ese mismo ciclo.

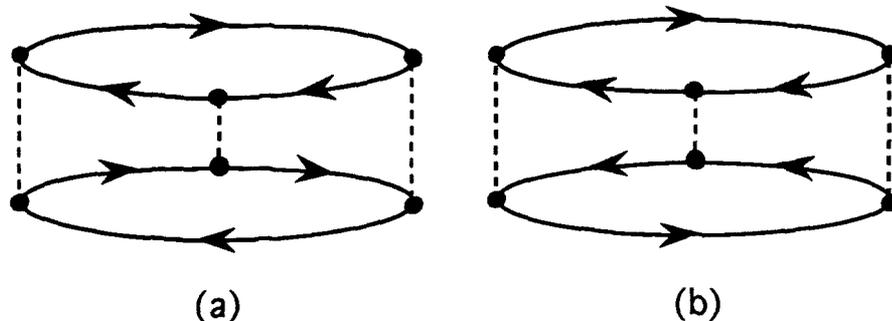


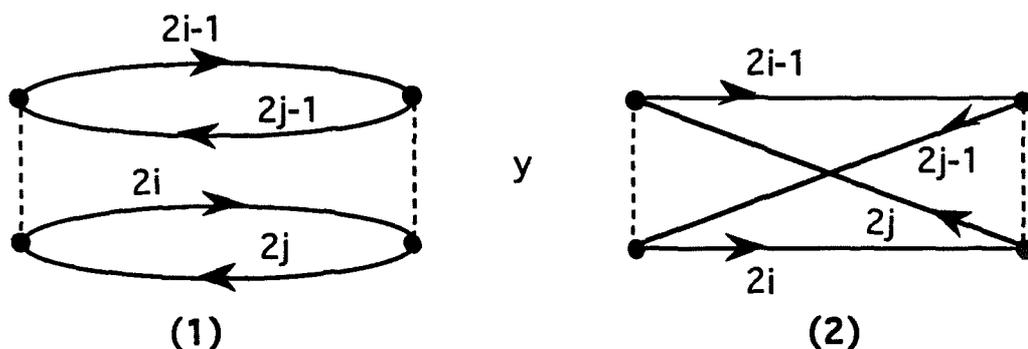
Figura 3.13

En efecto, ambos corresponden a $\{ [3^2], (3,3,3), (2,2,2) \}$ y, en cambio, puede comprobarse que no son dos versiones temporales distintas de un mismo diagrama, por lo que se corresponden con factores de interacción distintos.

Necesitamos introducir una última etiqueta que describa la orientación relativa de las flechas conectadas por cada pareja de vértices. Esta cuarta etiqueta clasificará como diferentes a los diagramas 3.13.a y 3.13.b.

Con objeto de definir esta última etiqueta, analizamos caso por caso la orientación relativa de las líneas comunes a dos vértices cualesquiera i, j . Según el valor de f_{ij} nos encontramos con:

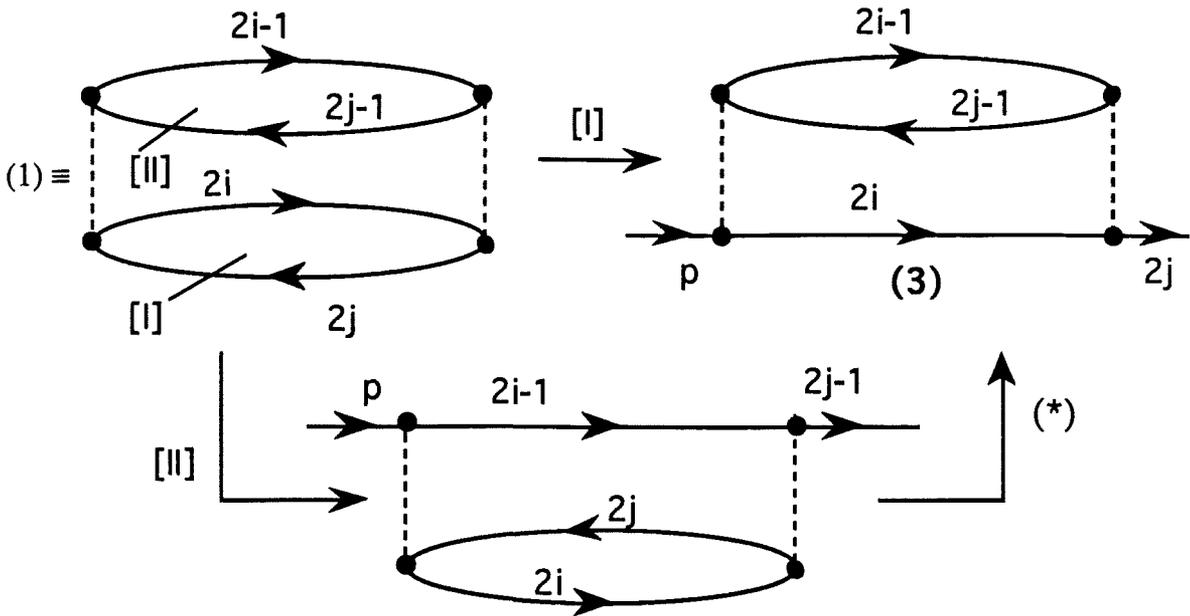
(a) Cuatro líneas comunes entre los vértices i, j ($f_{ij} = 4$). Tenemos únicamente dos posibilidades[†] :



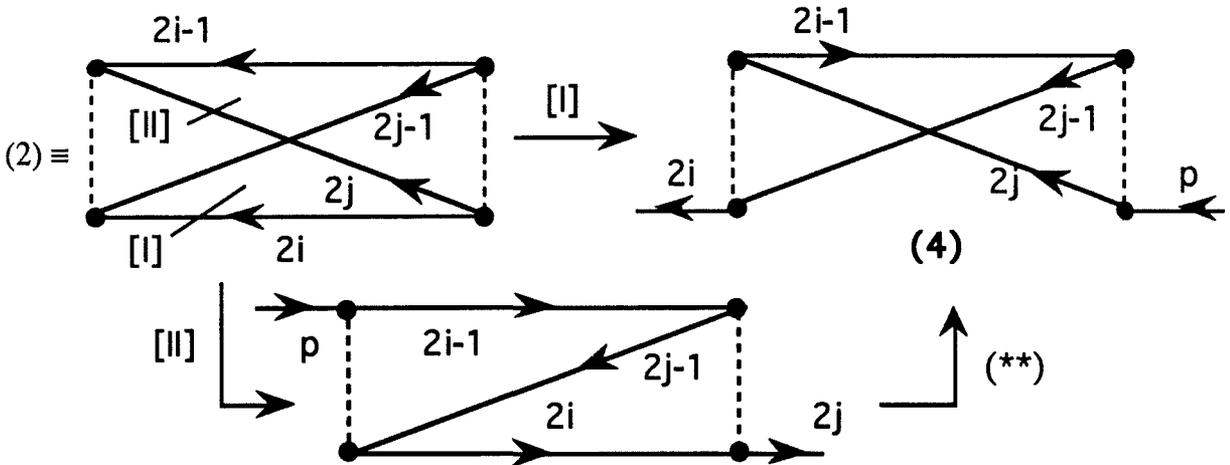
(cualquier otra distribución y orientación que se dé a estas cuatro líneas es equivalente a uno de estos dos casos).

[†] Las etiquetas de los diagramas hacen referencia a los índices mudos sobre los que se suma. De nuevo en este apartado hemos añadido etiquetas a los esqueletos sin que ello signifique que no se realice la suma. En realidad nunca puede haber confusión porque si un diagrama representa un factor de interacción **siempre** existe suma sobre cada una de sus flechas.

(b) Tres líneas comunes entre los vértices i, j ($f_{ij} = 3$). Todas las situaciones correspondientes a este caso pueden ser obtenidas de los dos casos anteriores (1) y (2), cortando una línea de todas las formas posibles:

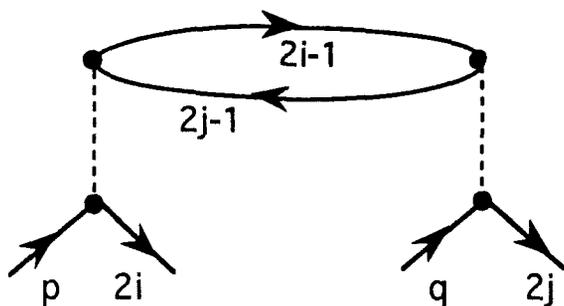


(*) Permutando los puntos superiores-inferiores en cada vértice (i, j) y reetiquetando.

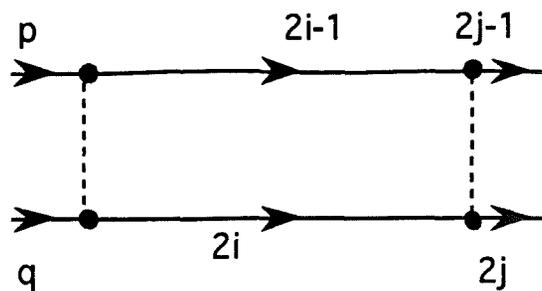


(**) Permutando los dos puntos del vértice i , intercambiando los vértices i, j y, finalmente, reetiquetando.

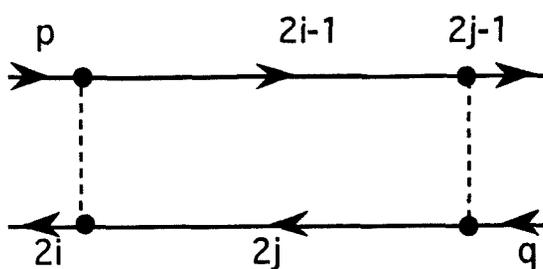
(c) Dos líneas comunes entre los vértices i, j ($f_{ij} = 2$). También en este caso podemos obtener las distintas situaciones sin más que cortar, de todas las formas posibles, una línea en los diagramas (3) y (4) del caso anterior ($f_{ij} = 3$). Trabajando de manera análoga a como se ha hecho en el apartado b), obtenemos cuatro posibles situaciones distintas:



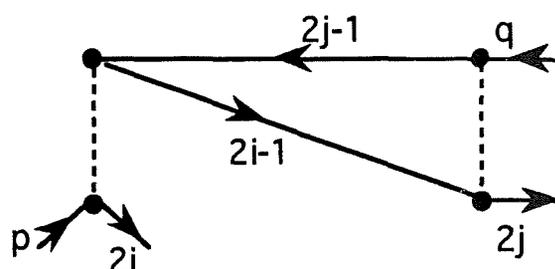
(5)



(6)

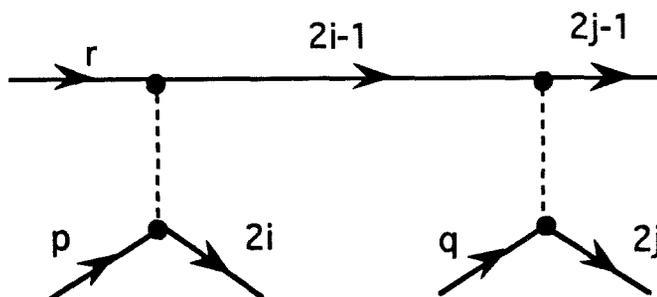


(7)



(8)

(d) Una línea común entre los vértices i, j ($f_{ij} = 1$). En este caso sólo se nos presenta una situación:



(9)

La cuarta etiqueta indicará que situaciones $(1, \dots, 9)$ aparecen en un determinado diagrama; o lo que es lo mismo, que disposiciones relativas de índices comunes a dos integrales aparecen en un determinado factor de interacción.

La cuestión que ahora nos planteamos es como obtener esta cuarta etiqueta directamente de la permutación representativa del factor de interacción (con objeto de hacer viable un método puramente computacional). Para ello llamamos i, j a los vértices involucrados y t_i, t_j a los índices $(2i-1, 2i)$ y $(2j-1, 2j)$, respectivamente.

Usando esta notación, estructuramos la búsqueda de la situación (1,...,9) correspondiente a cada componente de la tercera etiqueta (es decir a cada f_{ij} , $i < j$), de la siguiente forma:

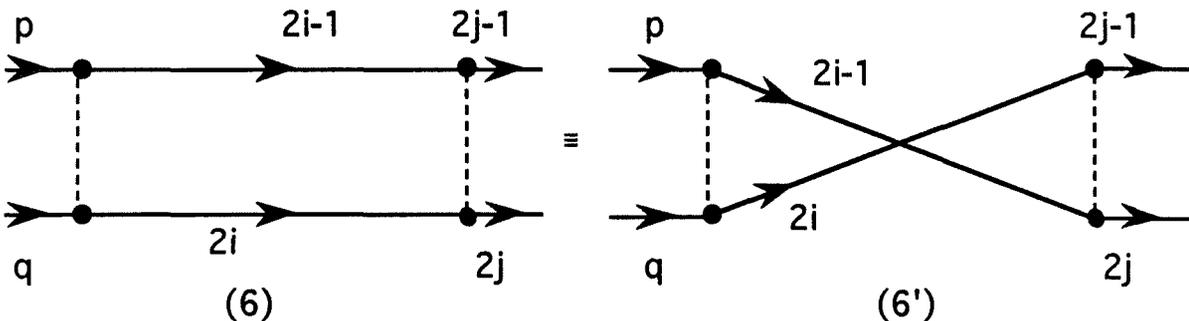
a) Si $f_{ij} = 4$ existen dos posibilidades. La presencia de (1) supone la existencia de un producto de dos transposiciones $(t_i t_j)(t_i t_j)$ en la permutación. Si $f_{ij} = 4$ y no se da la doble transposición, debe aparecer la situación etiquetada como (2) que será puesta de relieve por la presencia de un ciclo de cuatro índices, en la permutación \hat{P} , del tipo: $(t_i t_j t_i t_j)$.

b) Si $f_{ij} = 3$ existen dos posibilidades (3) y (4). Si $f_{ij} = 3$ y aparece la transposición $(t_i t_j)$ nos encontramos frente a una situación de tipo (3). Por el contrario, si cuando f_{ij} vale tres no aparece dicha transposición deberá existir una situación de las etiquetadas como (4).

c) Si $f_{ij} = 2$ estamos frente al caso más complejo puesto que tenemos cuatro situaciones compatibles con este valor de f_{ij} :

c1) La presencia de (5) está ligada a la existencia de la transposición $(t_i t_j)$ en la permutación \hat{P} (nótese a este respecto que el distinto valor de f_{ij} hace distinguibles las situaciones (3) y (5)).

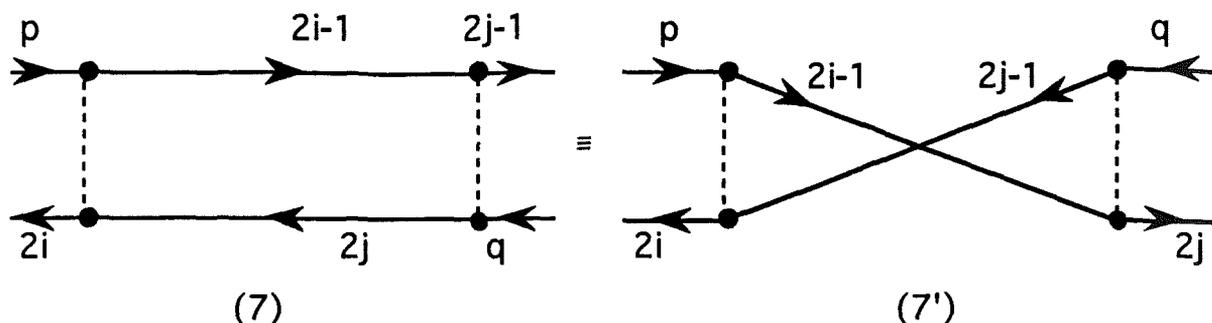
c2) La situación 6 puede presentar dos grafos equivalentes:



(la permutación de los puntos de un vértice seguida de un reetiquetaje transforma una en otra).

La presencia de cualquiera de estos dos esquemas en un diagrama (o su equivalente distribución de índices en un factor de interacción) requiere un valor de dos para f_{ij} y la presencia bien de un ciclo $(\dots t_j t_i \dots t_j t_i \dots)$ bien de un par de ciclos $(\dots t_j t_i \dots)(\dots t_j t_i \dots)$ en la permutación \hat{P} (se sobreentiende $i \neq j$).

c3) También la situación llamada (7) presenta dos grafos equivalentes:



Análogamente al caso anterior la presencia de (7) requiere $f_{ij} = 2$ y la existencia de $(\dots t_j t_i \dots t_i t_j \dots)$ o de $(\dots t_j t_i \dots)(\dots t_i t_j \dots)$ en \hat{P} .

c4) Finalmente, la aparición de la situación (8) en un diagrama requiere $f_{ij} = 2$ y la presencia en \hat{P} de un ciclo $(\dots t_j t_i t_j \dots)$. (Sobreentendemos de nuevo que $i \neq j$. Nótese que, en particular, puede aparecer el ciclo de tres índices $(t_j t_i t_j)$).

d) Si $f_{ij} = 1$ tenemos una sola situación etiquetada como (9). Por lo tanto esta situación queda completamente especificada por el valor $f_{ij} = 1$.

La cuarta etiqueta consistirá en englobar las distintas situaciones correspondientes a los términos de la tercera etiqueta en un último vector. Nótese como esta cuarta etiqueta permite clasificar como no-equivalentes los diagramas 3.13.a y 3.13.b. En efecto los tres "2" de la tercera etiqueta de 3.13.a corresponden a situaciones de tipo (7), mientras que en 3.13.b corresponden a situaciones de tipo (6). Por tanto tenemos:

$$\begin{aligned}
 3.13.a &\Rightarrow \{[3,3], (3,3,3), (2,2,2), (7,7,7)\} \equiv \{[3^2], (3^3), (2^3), (7^3)\} \\
 3.13.b &\Rightarrow \{[3,3], (3,3,3), (2,2,2), (6,6,6)\} \equiv \{[3^2], (3^3), (2^3), (6^3)\}
 \end{aligned}$$

A continuación vamos a ver algunos ejemplos de como sacar las cuatro etiquetas directamente de la permutación representativa del factor de interacción.

Ejemplo 1: $\hat{P} = (1374)(258), \hat{P} \in S_8$.

Etiqueta 1: [4,3]

Etiqueta 2 : La secuencia de índices t_m asociados a \hat{P} es $(1 \ 2 \ 4 \ 2)(1 \ 3 \ 4)$ y por lo tanto la etiqueta 2 resulta ser (3,3,4).

Etiqueta 3.: El cálculo de intersecciones es como sigue:

$$f_{12} = \text{Length} \{[(1, 2) \cap (7, 1)] \cup [(3, 4) \cap (3, 5)]\} = \text{Length} \{[1, 3]\} = 2$$

$$f_{13} = \text{Length} [(\{1, 2\} \cap \{8, 6\}) \cup (\{5, 6\} \cap \{3, 5\})] = \text{Length} [\{5\}] = 1$$

$$f_{14} = \text{Length} [(\{1, 2\} \cap \{4, 2\}) \cup (\{7, 8\} \cap \{3, 5\})] = \text{Length} [\{2\}] = 1$$

$$f_{23} = \text{Length} [(\{3, 4\} \cap \{8, 6\}) \cup (\{5, 6\} \cap \{7, 1\})] = \text{Length} [\{\emptyset\}] = 0$$

$$f_{24} = \text{Length} [(\{3, 4\} \cap \{4, 2\}) \cup (\{7, 8\} \cap \{7, 1\})] = \text{Length} [\{4, 7\}] = 2$$

$$f_{34} = \text{Length} [(\{5, 6\} \cap \{4, 2\}) \cup (\{7, 8\} \cap \{8, 6\})] = \text{Length} [\{8\}] = 1$$

con lo que la etiqueta 3 resulta ser: $(0,1,1,1,2,2) \equiv (0,1^3,2^2)$.

Etiqueta 4 : De los seis valores f_{ij} anteriores, concluimos que sólo f_{12} y f_{24} necesitan ser estudiados para obtener la etiqueta 4 (puesto que cuando f_{ij} vale uno, siempre nos encontramos con una situación de las etiquetadas como (9)). Para analizar qué situaciones corresponden a f_{12} y f_{24} nos apoyaremos en la sucesión de índices t_m , $(1242)(134)$, correspondientes a la permutación \hat{P} : estudiada.

Comencemos con $f_{12} = 2$. Tenemos que:

- no encontramos (12), luego no aparece la situación (5) .
- no encontramos (12...12...), luego no aparece la situación (6).
- no encontramos (12...21...), luego no aparece la situación (7).
- si que encontramos (...212...) lo que significa la presencia de la situación (8) .

Análogamente vemos $f_{24} = 2$ y la existencia de la secuencia (...242...), luego de nuevo detectamos la presencia de la situación (8).

Por lo tanto la etiqueta 4 queda como $(8,8,9,9,9) \equiv (8^2, 9^3)$ y la etiqueta entera del factor de interacción correspondiente a la permutación $(1374)(258)$ de S_8 ,

$$\{[4\ 3], (3, 3, 4), (0, 1^3, 2^2), (8^2, 9^3)\}.$$

Ejemplo 2: $\hat{P} = (2486)(13)(57)$, $\hat{P} \in S_8$.

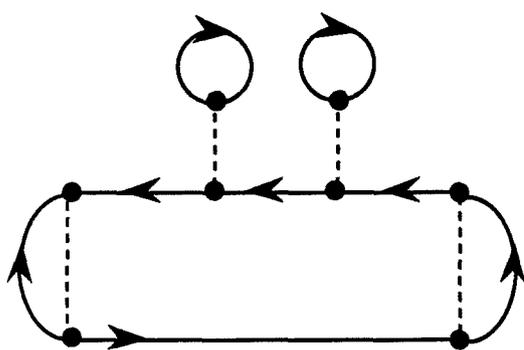
El mismo procedimiento anterior conduce a la siguiente etiqueta global del factor de interacción asociada a la permutación $(2486)(13)(57)$ de S_8 .

$$\{[4\ 2^2], (4, 2, 2, 4), (0^2, 1^2, 3^2), (8^3, 9^3)\}.$$

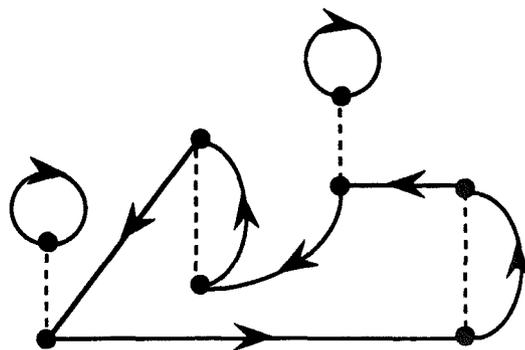
Es importante hacer notar que lo que caracteriza (y por lo tanto etiqueta) a un determinado factor de interacción (o diagrama asociado) es el conjunto de las

cuatro etiquetas. Si entre los factores de interacción se presenta una diferencia a nivel de una de las cuatro etiquetas, dichos factores serán distintos.

Para finalizar este apartado queremos puntualizar que el análisis sobre permutaciones que hemos desarrollado permite clasificarlas como pertenecientes a distintos diagramas (o factores de interacción) excepto en un caso. Cuando un diagrama está compuesto por una cadena de cuatro o más subunidades (entre las que las hay al menos de dos tipos), es posible dibujar distintos diagramas permutando el orden de las subunidades (es decir, dibujar diagramas no equivalentes -y por tanto factores de interacción distintos- que tienen el mismo conjunto global de etiquetas). Este tipo de diagramas aparece por primera vez en $\text{Tr}(H^4)$. Concretamente existe un único caso para esta potencia: Los siguientes dos diagramas presentan la misma etiqueta global y sin embargo están asociados respectivamente a $\text{Tr}(K^2 J^2)$ y $\text{Tr}(K J K J)$ que son dos factores de interacción distintos.



$\text{Tr}(KKJJ)$



$\text{Tr}(KJKJ)$

Para la quinta potencia, $\text{Tr}(H^5)$, existen unos pocos casos fácilmente detectables a partir de los esqueletos de Hugenholtz. Es posible extender el análisis de las permutaciones para tener en cuenta esta no-equivalencia, pero el procedimiento computacional se hace cada vez más lento y empieza a ser ineficaz (téngase en cuenta que se deben testear cada una de las etiquetas en cada una de las $2n!$ permutaciones de S_{2n}). Por otra parte uno puede fácilmente, siempre, reconocer la posible presencia de este problema por simple inspección de los esqueletos de Hugenholtz (obtenibles desde la etiqueta 3). En el programa MATHEMATICA que hemos desarrollado, no se ha considerado la permutación de subunidades. El motivo es que el objetivo de la presente Tesis es encontrar, además de una formulación general para los momentos, las formulas explícitas de los cuatro primeros momentos (el interés de considerar precisamente los cuatro primeros momentos ya ha sido comentado en la Introducción de esta memoria). El único caso que se escapa a nuestro programa hasta el cuarto momento es el

mencionado más arriba. Es mucho más rápido clasificar las permutaciones en base a cuatro etiquetas y separar a mano el caso anterior, que ejecutar un programa que chequee la "5ª etiqueta" en cada una de las 8! permutaciones. Pero es que incluso para momentos superiores (ligados a la quinta o sexta potencia del Hamiltoniano), la explosión permutacional (10! , 12! respectivamente) hace que un análisis separado de los diagramas de Hugenholtz que conlleven la necesidad de una nueva etiqueta, sea lo más conveniente,. Finalmente queremos mencionar que momentos mayores que el quinto o el sexto son intratables en la práctica debido a la mencionada explosión permutacional.

3.4.2.- Diagramas de Goldstone a partir de las etiquetas vectoriales: Esqueletos de Hugenholtz como intermediarios.

El modo ordenado de generar los diagramas de Goldstone que es generalmente seguido en la bibliografía (Paldus y Cizek 1976) consiste en dibujar en primer lugar los esqueletos de Hugenholtz, a continuación orientar éstos de todas las maneras posibles para, finalmente, expandir los vértices degenerados hasta obtener el diagrama de Goldstone con un mayor número de bucles asociado con cada esqueleto orientado de Hugenholtz. Y, a partir de cada uno de ellos, permutar parejas de flechas de inciden en un mismo vértice. Tras eliminar diagramas equivalentes, obtenemos la colección completa de diagramas de Goldstone. Así pues, a la hora de obtener los diagramas de Goldstone a partir de las etiquetas vectoriales tomaremos en consideración la etiqueta 3 (que define el esqueleto de Hugenholtz) en primer lugar.

La obtención de todos los esqueletos de Hugenholtz asociados a los factores de interacción es una tarea relativamente sencilla incluso para potencias del Hamiltoniano bastante altas. En el Apéndice 4 desarrollamos dos estrategias diferentes para generar los esqueletos de Hugenholtz correspondientes a la cuarta potencia del operador Hamiltoniano (también son considerados allí los esqueletos asociados a las potencias más bajas). En las figuras siguientes (Figuras 3.14, 3.15 y 3.16) proporcionamos los esqueletos de Hugenholtz no equivalentes (identificables mediante la etiqueta 3) para las trazas centradas de H^4 , H^3 y H^2 . (Recuérdese que en el caso de trazas centradas, los diagramas con uno o más vértices inconexos no son incluidos por presentar contribuciones nulas, puesto que centrar las potencias equivale a hacer $\text{Tr } J = \text{Tr } K = 0$).

Como puede observarse en estas figuras, el número de esqueletos de Hugenholtz asociados a trazas centradas de H^n es pequeño incluso para la cuarta potencia.

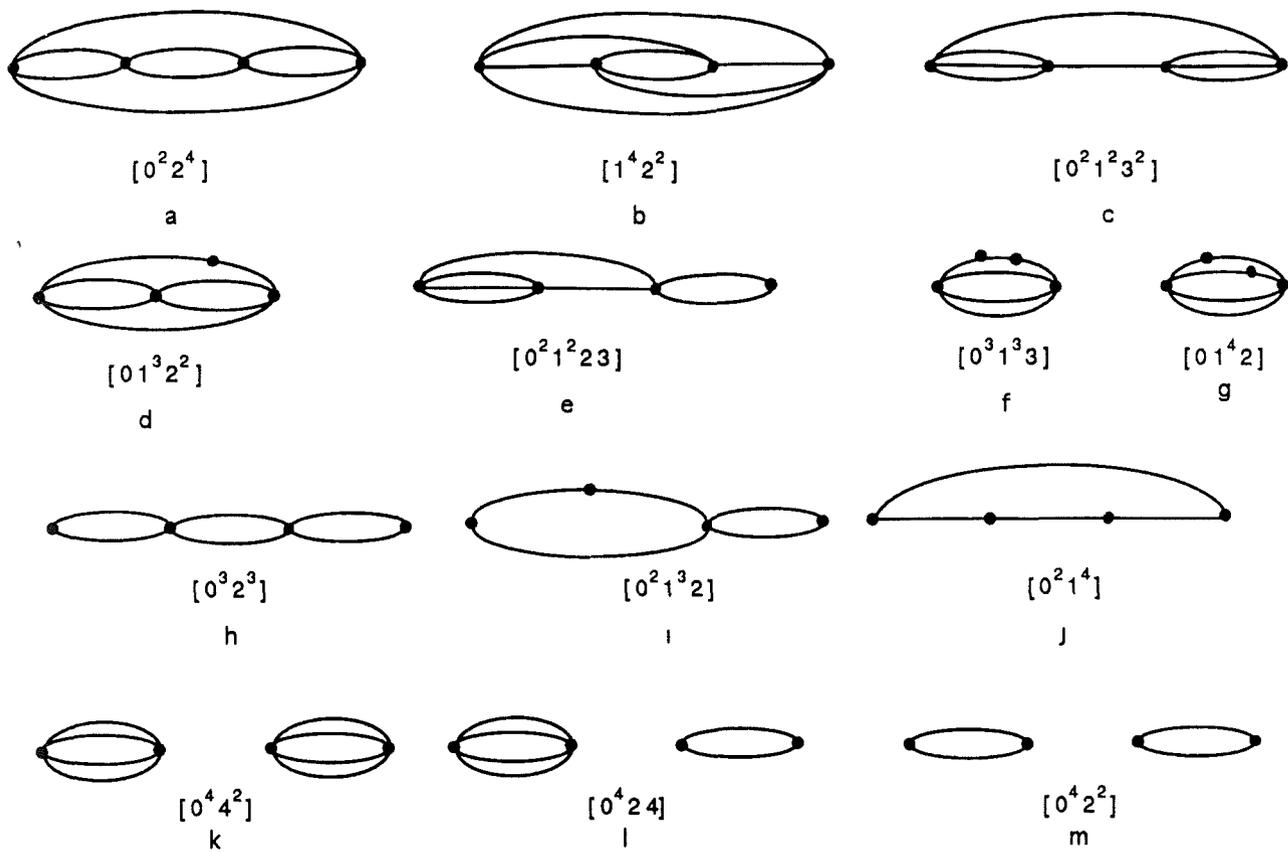


Figura 3.14.- Esqueletos de Hugenholtz y etiquetas 3 asociadas para $\text{Tr } H^4$

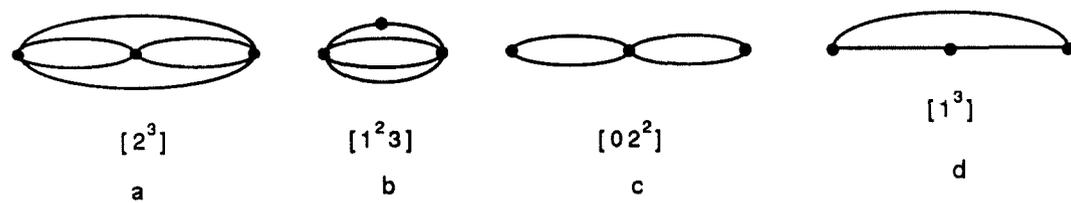


Figura 3.15.- Esqueletos de Hugenholtz y etiquetas 3 asociadas para $\text{Tr } H^3$

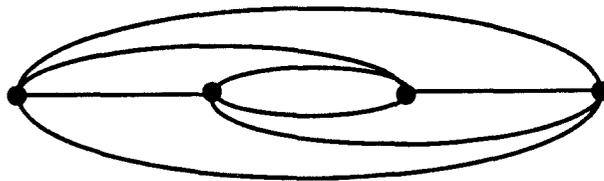


Figura 3.16.- Esqueletos de Hugenholtz y etiquetas 3 asociadas para $\text{Tr } H^2$

De acuerdo con la estrategia mencionada al inicio del presente apartado, para dibujar un diagrama de Goldstone correspondiente a un conjunto de etiquetas vectoriales, partiremos del esqueleto de Hugenholtz compatible con la etiqueta 3. Expandimos este grafo guiados por las etiquetas 1 y 2. Finalmente, la etiqueta 4 nos ayuda a desechar algunos de los diagramas de Goldstone que hemos obtenido. Puede suceder que después de considerar la etiqueta 4 no seamos capaces de desechar todos excepto uno de los diagramas de Goldstone obtenidos. Si ello es así, debe suceder que todos los diagramas no desechados sean equivalentes entre sí; es decir, representen al mismo factor de interacción.

Como ejemplo vamos a dibujar un diagrama de Goldstone etiquetado como $\{[5\ 3], (4, 3, 4), (1^4, 2^2), (6, 8, 9^4)\}$. La forma sistemática de obtener el diagrama a partir de la etiqueta global puede ser representada mediante las cuatro etapas siguientes:

A) Seleccionamos el esqueleto de Hugenholtz a partir de la etiqueta 3. En este caso dicha etiqueta es $(1^4, 2^2)$, y por lo tanto, el correspondiente esqueleto es[†] (ver Figura 3.14):



B) Obtener los números n_J y n_K . Es decir, puntos de una línea (dos flechas) de tipo J (-X) y de tipo K (-Δ).

n_J vendrá dado por $2n$ (donde $n = 4$ en este caso) menos la suma de las componentes de la etiqueta 1 ($5 + 3 = 8$, en este caso). Por tanto, tenemos aquí: $n_J = 2 \cdot 4 - (5 + 3) = 0$. Obsérvese que n_J representa el número de índices (de los $2n$ máximos posibles) que no aparecen en la permutación \hat{P} representativa del factor de interacción. Este tipo de índices es responsable de la presencia de pseudovértices (-X) en el diagrama (o equivalentemente de términos J_{ik} en los factores de interacción).

n_K representa el número de índices (de entre los $2n$ máximos posibles) que apareciendo en la permutación, no llevan asociado ningún enganche (superior o inferior).

[†]Nótese que la tercera etiqueta nos indica también qué potencia de H estamos considerando. En efecto, al tener 6 componentes (en nuestro ejemplo) la etiqueta 3, debe suceder que $6 = \binom{n}{2}$. Y por consiguiente $n = 4$.

inferior). Obviamente este tipo de índices no pueden pertenecer simultáneamente a dos vértices distintos (o a dos integrales bielectrónicas diferentes), y por tanto, no quedan reflejados en la etiqueta 3.

n_K vendrá dado por la diferencia entre la suma de las componentes de la etiqueta 1 y la suma de las componentes de la etiqueta 3. En el caso que nos ocupa: $n_K = (5 + 3) - (1 + 1 + 1 + 1 + 2 + 2) = 8 - 8 = 0$.

C) Una vez conocemos el tipo de vértices y sus conexiones globales, expandimos el esqueleto de Hugenholtz para obtener un esqueleto de Goldstone (esto debe hacerse bajo las restricciones impuestas por las etiquetas 1 y 2). Generalmente pueden obtenerse varias posibilidades. En nuestro ejemplo podemos obtener:

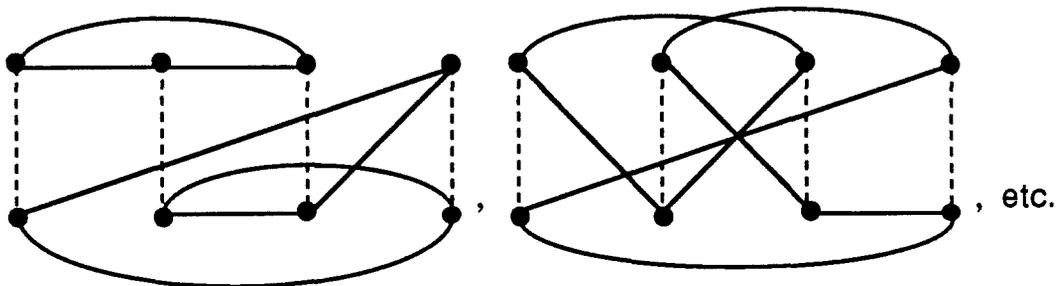
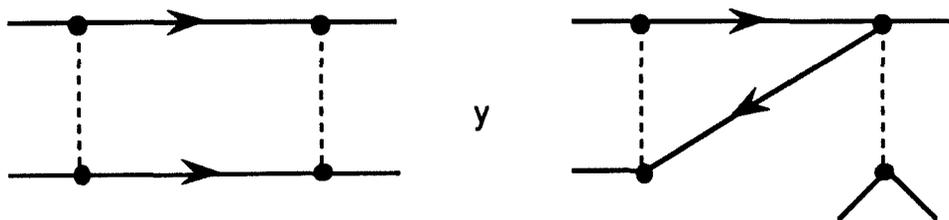
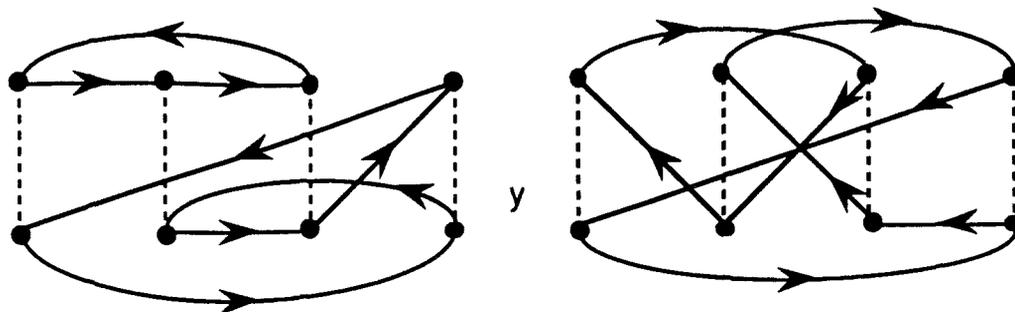


Figura 3.17

D) Incluimos las flechas en los diagramas teniendo en cuenta las restricciones derivadas de la etiqueta 4. En nuestro ejemplo debemos tener las disposiciones (6) y (8) :



Los dos esqueletos de Goldstone anteriores admiten estas dos situaciones. En efecto:



Tanto en un caso como en el otro tenemos la situación **(6)** entre los vértices 2 y 3, y la situación **(8)** entre los vértices 1 y 4. Ambos diagramas son equivalentes. Efectivamente, permutando los puntos superior e inferior tanto en el vértice 2 como en el 4, un diagrama se transforma en otro.

3.5.-COEFICIENTES DE PROPAGACION ASOCIADOS A LOS FACTORES DE INTERACCION. PESOS

La expresión de $\text{Tr}(H^n)$ es una suma de productos de factores de interacción y coeficientes de propagación (ver ecuación (3.10)). Los apartados anteriores de este capítulo han sido dedicados a determinar los factores de interacción. Para lo cual hemos desarrollado un método diagramático y su traducción computacional. Por otra parte, hemos clasificado los coeficientes de propagación mediante la clase a que pertenece la permutación representativa y los enganches superiores. El concepto de enganche superior y su relación con el teorema de Wick, así como el concepto de enganche inferior han sido desarrollados en el apartado 2.2.. Desde un punto de vista operativo , podemos reconocer los enganches como sigue:

Un producto de n integrales bielectrónicas (ó de n 2-RDOs) asociados con la permutación \hat{P} (ver ecuación 3.10) es gráficamente representado por un diagrama de Goldstone de n vértices. Numeramos estos vértices de izquierda a derecha. Etiquetamos como $2i-1$ y $2i$ las flechas salientes del vértice i y representamos por t_i cualquiera de estas dos flechas†. En otras palabras, reetiquetamos como i las etiquetas $2i-1$ y $2i$ de \hat{P} . Por ejemplo la permutación $\hat{P} = (153264)$ se transforma en la t-secuencia (132132).

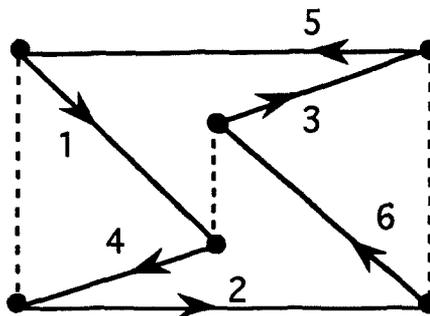
Una vez \hat{P} ha sido transformada en la correspondiente t-secuencia, añadimos un punto superior (enganche superior) a aquellos índices que, en la t-secuencia, van precedidos por uno más pequeño. Análogamente, añadimos un punto inferior (enganche inferior) a aquellos índices precedidos por uno más grande en la t-secuencia. Por tanto, la t-secuencia del ejemplo anterior queda completada en la forma: $(\overset{\cdot}{1}\overset{\cdot}{3}\overset{\cdot}{2}\underset{\cdot}{1}\underset{\cdot}{3}\underset{\cdot}{2})$

Con el convenio adoptado para etiquetar vértices y flechas en un diagrama de Goldstone, es interesante notar que:

"Un enganche superior en un índice i de \hat{P} queda reflejado en el diagrama por una orientación de la flecha i hacia la izquierda. Asimismo, un enganche inferior en un índice j de \hat{P} queda reflejado en el diagrama por una orientación de la flecha j hacia la derecha".

† Si en un diagrama de Goldstone aparecen pseudovertices de dos flechas (monoelectrónicos), es conveniente, expandirlos transformando el diagrama en un diagrama de los llamados de Hartree-Fock.

Veamos esto último mediante un ejemplo: Sea $\hat{P} = (153624)$. El diagrama correspondiente es :



Los índices 1, 3, 2 presentan enganches inferiores y flechas hacia la derecha, mientras que los índices 5, 6, 4 presentan enganches superiores y por consiguiente, flechas hacia la izquierda.

Cuando clasificamos factores de interacción asumimos como equivalentes todos las versiones temporales de un diagrama dado. Hay dos tipos de versiones temporales: de primera y de segunda clase (Paldus 1991). El carácter hueco/partícula de cualquier línea orientada de un diagrama de Goldstone es el mismo en todas las versiones temporales de primera clase que posee. No ocurre lo mismo en las versiones temporales de segunda clase. Un cambio en el carácter hueco/partícula de una línea en un diagrama implica un cambio en su orientación y esto se traduce por un cambio del tipo de enganche (superior a inferior o viceversa). Por ejemplo, los dos diagramas siguientes son versiones temporales de segunda clase de un mismo diagrama de Goldstone que aparece en el tercer momento del Hamiltoniano:

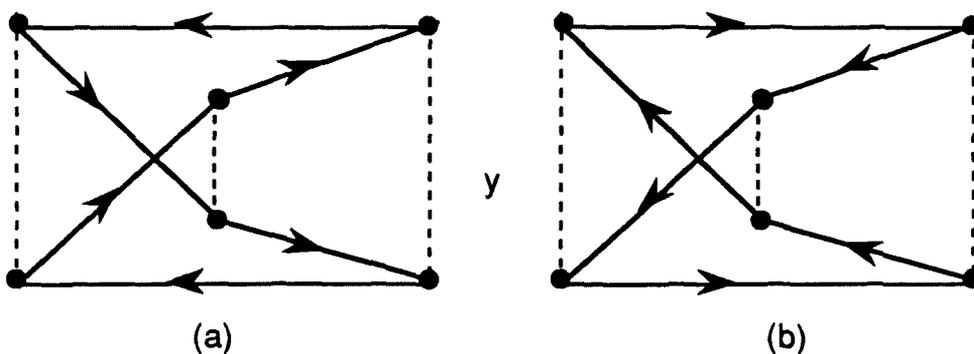


Figura 3.18

Ambos diagramas representan un mismo factor de interacción:

$$\frac{1}{2^3} \sum_{ikacpq}^K \{ip|kq\} \{ak|ci\} \{pa|qc\}$$

Al mismo tiempo, de los diagramas 3.18a y 3.18b pueden leerse, respectivamente, las permutaciones (153264) y (146235), cuyas t-secuencias asociadas serán: $(\overset{\cdot}{1}\overset{\cdot}{3}\overset{\cdot}{2}\overset{\cdot}{1}\overset{\cdot}{3}\overset{\cdot}{2})$ y $(\overset{\cdot}{1}\overset{\cdot}{2}\overset{\cdot}{3}\overset{\cdot}{1}\overset{\cdot}{2}\overset{\cdot}{3})$.

El ejemplo anterior pone de manifiesto que un determinado factor de interacción puede estar multiplicado por diferentes coeficientes de propagación en la ecuación (3.10). Cuando esto ocurra, debe suceder también que dicho factor de interacción esté asociado con un diagrama de Goldstone del cual uno puede dibujar tantas versiones temporales de segunda clase como coeficientes de propagación distintos estén multiplicando a dicho factor de interacción. Sin embargo lo opuesto no es siempre cierto; es decir, a menudo uno puede dibujar un mayor número de versiones temporales de segunda clase que coeficientes de propagación distintos están asociados a un mismo factor de interacción. Por ejemplo

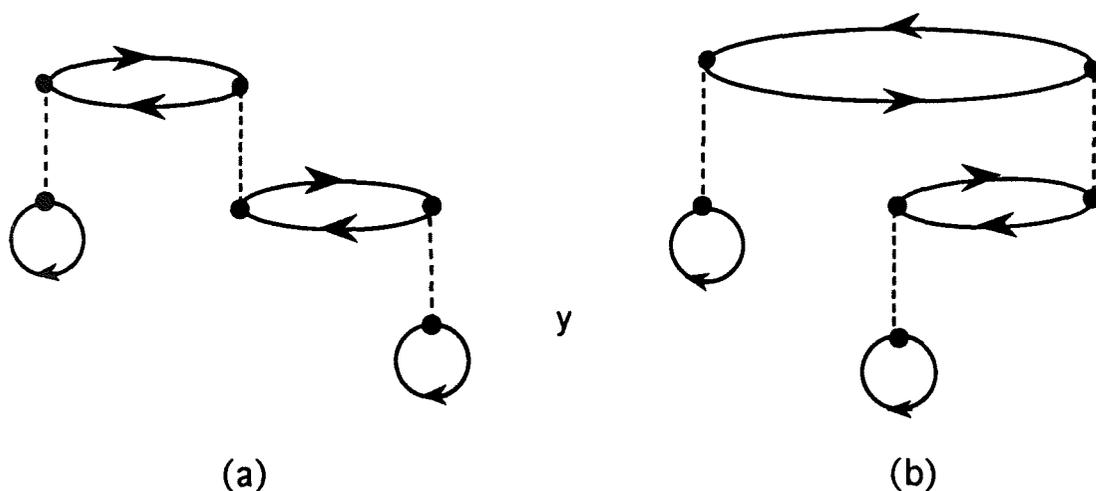


Figura 3.19

son versiones temporales de un mismo diagrama de Goldstone. Los diagramas (a) y (b) de la Figura 3.19 tienen asociados las permutaciones (13)(45) y (15)(36), respectivamente. Estas dos permutaciones muestran la misma estructura de enganches superiores (ab)(cd), y por tanto, ambas representan el mismo coeficiente de propagación, aunque corresponden a diferentes versiones temporales de segunda clase.

En definitiva, vemos que de un diagrama de Goldstone representativo de un factor de interacción, pueden obtenerse los coeficientes de propagación dibujando todas las posibles versiones temporales de segunda clase del diagrama. Esto conlleva implícitamente que cualquier coeficiente de propagación puede ser

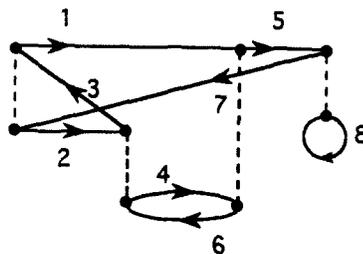
inambiguamente etiquetado por un diagrama de Goldstone cuando las versiones temporales de segunda clase son consideradas como no equivalentes (aunque algunos coeficientes pueden ser representados por más de un diagrama).

Para justificar esta última afirmación recordemos que la información acerca de la clase nos la proporciona directamente el propio diagrama (es decir tipos y número de ciclos en el diagrama). Una vez tenemos un diagrama y determinamos la clase a partir de él, uno puede preguntarse acerca de las distintas posibilidades del sistema de enganches (superior e inferior) asociados a la clase dada[†], es decir, del sistema de flechas orientadas a derecha e izquierda. Puesto que no podemos cambiar la estructura de ciclos del diagrama (de otra forma cambiaríamos la clase), la única manera de variar la orientación de las líneas es mediante la deformación del diagrama producida por una permutación de vértices, es decir, transformando el diagrama en otra versión temporal del mismo^{††}.

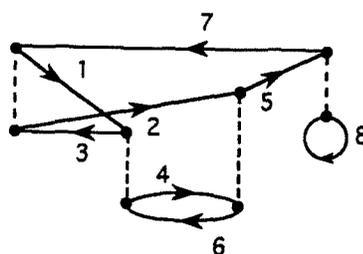
[†] Nótese que no es posible cualquier combinación de enganches superiores e inferiores. Por ejemplo, si un ciclo incluye k t -índices podrá tener a lo sumo $k - 1$ enganches de un mismo tipo (si k es igual al número de vértices del diagrama al que pertenece el ciclo) ó $k - 2$ enganches del mismo tipo, si k es mayor que el número de vértices. Téngase en cuenta también, que las flechas dentro de un mismo vértice **no** tienen orientación definida (el segundo de los t -índices idénticos no puede estar asociado a enganche alguno).

^{††} Téngase en cuenta que no puede cambiarse la orientación de una línea mediante la permutación arriba/abajo de puntos dentro de un mismo vértice (el movimiento arriba/abajo de uno de los extremos de una línea no puede cambiar su orientación izquierda/derecha). Este tipo de deformación de un vértice i es consecuencia de una transposición $(2i-1 \ 2i)$ aplicada a la permutación asociada con el diagrama original. Cuando ambos puntos de un vértice pertenecen al mismo ciclo del diagrama (y por tanto al mismo ciclo de la permutación), un intercambio de puntos de este vértice puede cambiar la orientación del ciclo, pero **no** su estructura ni el número global de flechas izquierda/derecha (enganches superiores/inferiores) en cualquiera de los ciclos; en otras palabras, el nuevo diagrama sigue correspondiendo al mismo coeficiente de propagación. Por ejemplo: Partimos de la permutación

$(13275)(46)$ cuya t -secuencia muestra la estructura de enganches: $(\overset{\cdot}{1}\overset{\cdot}{2}\overset{\cdot}{1}\overset{\cdot}{4}\overset{\cdot}{3}) (\overset{\cdot}{2}\overset{\cdot}{3})$. El diagrama asociado es:



Realizando la permutación (12) obtenemos el nuevo diagrama:



vez hemos obtenido todas estas permutaciones resultantes, las clasificamos según su estructura de enganches superiores (etiqueta j). El cardinal de estas clases etiquetadas por (ij) son los pesos C_{ij} . Para poder llevar a cabo el procedimiento anterior de forma sencilla y sin necesidad de ordenador, una vez tenemos \hat{P} escribimos la t -secuencia que lleva asociada (nótese que esta última queda inalterada cuando permutamos arriba/abajo puntos de un mismo vértice). A continuación aplicamos las permutaciones de S_{2n} a esta t -secuencia[†] (lo cual implica intercambios de vértices). Como resultado obtenemos un conjunto de t -secuencias. Cuando eliminamos las repetidas^{††}, agrupamos las restantes en clases, de modo que los elementos de cada clase presenten idéntico número de enganches superiores. Entonces, contamos (con la regla que damos a continuación) el número de permutaciones representadas por todas las t -secuencias distintas correspondientes a una clase j dada (o sea, a una estructura de enganches superiores determinada). La suma de tales números es el peso C_{ij} .

La REGLA para contar el número de permutaciones W representadas por una determinada t -secuencia **distingue dos casos:**

1) t -secuencias de un ciclo (asociadas a permutaciones de un solo ciclo)

$$W = 2^m \quad (3.20)$$

donde m es el número de t_i distintos en la t -secuencia. Puede suceder que la t -secuencia presente una simetría de *translación*, como por ejemplo $(t_1 t_2 t_3 t_1 t_2 t_3)$. En este caso la ecuación 3.20 debe ser modificada según:

$$W = 2^{m-1} \quad (3.21)$$

La ecuación (3.20) resulta del hecho de que cada t_i representa dos etiquetas $2i-1$ y $2i$. Si t_i aparece una sola vez en la t -secuencia, tenemos dos posibilidades. Si

[†] Esta permutación será aplicada en un sentido tal que si $\hat{Q} \in S_{2n}$ sustituye i por j y tenemos una t -secuencia en la que t_i aparece dos veces, ambas t_i deben transformarse en t_j por la acción de \hat{Q} . Por ejemplo si $\hat{Q} = (123)$, $\hat{Q} [(12413)] = (23421)$.

^{††} Asumimos que una t -secuencia del tipo $(t_1 t_2 t_1 t_3)$ es idéntica a $(t_1 t_3 t_1 t_2)$: las permutaciones cíclicas están permitidas y la t -secuencia debe empezar por el t_i más bajo (o cualquiera de los dos t_i más bajos, cuando esté repetido). Por ejemplo $(t_2 t_1 t_3) = (t_1 t_3 t_2)$, etc.

aparece dos veces, tenemos una sola posibilidad para la segunda vez que aparece. Es fácil ver que la llamada simetría de *translación* produce dos veces la misma permutación cuando sustituimos los t_i -índices por sus posibles valores $2i-1$ y $2i$. Por tanto, el número de permutaciones diferentes es justamente la mitad del total.

2) t-secuencias de más de un ciclo: (... $t_x t_y$...) (... $t_\alpha t_\beta$...). En este caso asumimos una ordenación (arbitraria) en los ciclos $C^{(1)} C^{(2)} \dots C^{(v)}$ que forman la t-secuencia. Para cada ciclo evaluamos el correspondiente *peso* W_v por medio de la siguiente expresión:

$$W_v = 2^{m'} \quad (3.22)$$

donde m' es el número de t_i distintos del ciclo $C^{(v)}$ que **no** han aparecido en **ninguno** de los ciclos precedentes $C^{(\mu)}$ ($\mu < v$). (La presencia de t_i en $C^{(\mu)}$ determina su valor en $C^{(v)}$ ($\mu < v$).

Puede suceder la existencia de una simetría de *translación* en un determinado ciclo. En tal caso todos los t_i que aparecen en dicho ciclo lo hacen dos veces, y por consiguiente, no pueden haber aparecido en ningún otro ciclo precedente (ni aparecerán en ninguno de los subsiguientes). Cuando se dé esta situación W_v vendrá dado por la ecuación (3.21). Finalmente, puede presentarse el caso en que $C^{(v)} = C^{(\mu)}$ ($\mu < v$). Entonces la evaluación del segundo de los ciclos vendrá dado por la expresión siguiente:

$$W_v = 1/2 \quad (3.23)$$

La ecuación (3.23) resulta por el hecho de que al evaluar $C^{(\mu)}$ no prestamos atención a los ciclos que van a continuación. Sin embargo $C^{(v)}$ queda totalmente determinado por $C^{(\mu)}$ y, puesto que el producto de ciclos es conmutativo, reproduciremos dos veces cada permutación. Por tanto hay que dividir por dos, tal y como indica la ecuación (3.23).

Veamos como ejemplo clarificador, el conjunto de permutaciones compatibles con la t-secuencia (123)(123):

$C^{(1)} = C^{(2)} = (123)$. Por tanto todas las posibilidades para $C^{(1)}$, $C^{(2)}$ y $\hat{P} = C^{(1)} C^{(2)}$ vienen reflejadas a continuación:

$C^{(1)} \Rightarrow$	(135) ;	$C^{(2)} \Rightarrow$	(246) ;	$\hat{P} = C^{(1)}C^{(2)} \Rightarrow$	(135)(246)
	(136)		(245)		(136)(245)
	(145)		(236)		(145)(236)
	(146)		(235)		(146)(235)
	(235)		(146)		(235)(146)
	(236)		(145)		(236)(145)
	(245)		(136)		(245)(136)
	(246)		(135)		(246)(135)

(Tengase en cuenta que **1** representa las etiquetas 1 y 2; **2** representa a 3 y 4 y, finalmente, **3** representa a 5 y 6).

Puesto que el producto de ciclos es conmutativo ($C^{(1)}C^{(2)} = C^{(2)}C^{(1)}$) las ocho permutaciones \hat{P} compatibles con $(123)(123)$ quedan reducidas a cuatro. A saber:

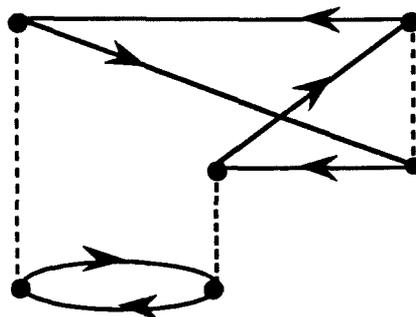
$$(135)(246), (136)(245), (145)(236) \text{ y } (146)(235).$$

Una vez tenemos W_v para cada ciclo $C^{(v)}$ de la t-secuencia, el peso W de la misma vendrá dado por el producto de los pesos parciales W_v ; es decir,

$$W = \prod_v W_v \quad (3.24)$$

Para finalizar este apartado vamos a ver dos ejemplos de aplicación de la metodología expuesta para hallar la contribución de un factor de interacción a $\text{Tr}(H^n)$. El primer ejemplo será a nivel de $\text{Tr}(H^3)$ y el segundo corresponderá a $\text{Tr}(H^4)$.

Ejemplo 1: Sea el factor de interacción $\langle\langle(1536)(24)\rangle\rangle$ representado por el diagrama de Goldstone:



Veamos como obtener su contribución a $\text{Tr}(H^3)$ (es decir, el correspondiente término $\langle\{i\}\rangle \sum_j C_{ij} \langle\{i\}\rangle$ de la ecuación (3.19)). Para ello:

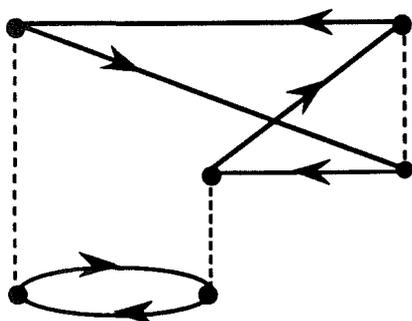
1º Escribimos la correspondiente t-secuencia. A partir de $\hat{P} = (1536)(24)$ escribimos la t-secuencia $(1323)(12)$.

2º Aplicamos las permutaciones de S_3 a la anterior t-secuencia:

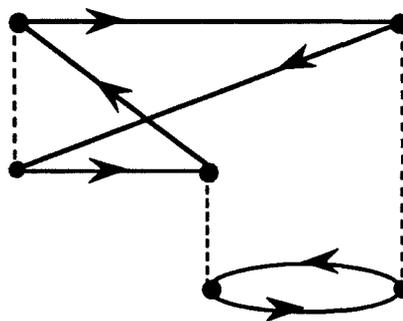
$\hat{P} \in S_3$	t-secuencia	\hat{P} [t-secuencia]
e	$(1323)(12)$	$(1323)(12)$
(12)	$(1323)(12)$	$(2313)(21) = (1323)(12)$
(13)	$(1323)(12)$	$(3121)(13) = (1213)(23)$
(23)	$(1323)(12)$	$(1232)(13)$
(123)	$(1323)(12)$	$(2131)(23) = (1213)(23)$
(132)	$(1323)(12)$	$(3212)(31) = (1232)(13)$

3º Escogemos los resultados distintos \hat{P} [t-secuencia] y especificamos los enganches superiores. Tenemos: $\{ (1323)(12), (1213)(23), (1232)(13) \}$.

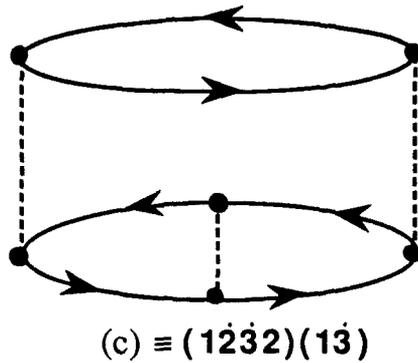
Como vemos, el factor de interacción elegido como ejemplo, posee un diagrama de Goldstone asociado con tres versiones temporales de segunda clase. A saber:



(a) $\equiv (1323)(12)$



(b) $\equiv (1213)(23)$



Las tres versiones temporales anteriores (a, b y c) tienen la misma estructura de enganches superiores; es decir, las tres corresponden al coeficiente de propagación $\langle\langle 4_2 2_1 \rangle\rangle$. La contribución a $\text{Tr}(H^3)$ del factor de interacción dado será:

$$\langle\langle (1536)(24) \rangle\rangle (W(a) + W(b) + W(c)) \langle\langle 4_2 2_1 \rangle\rangle \quad (3.25)$$

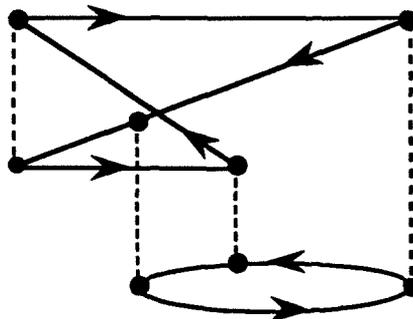
4º Si calculamos ahora los pesos W tendremos que:

$$W(a) = 2^3 \cdot 1 = 8 \quad ; \quad W(b) = 2^3 \cdot 1 = 8 \quad ; \quad W(c) = 2^3 \cdot 1 = 8$$

Por tanto $C_{ij} = W(a) + W(b) + W(c) = 24$; con lo cual la anterior contribución, ecuación (3.25), resulta ser (después de etiquetar el factor de interacción como se ha indicado en el apartado 3.4.1):

$$\left\langle \left\langle \begin{array}{l} [4 2] \quad (3,2,3) \\ (2,2,2) \quad (5,8^2) \end{array} \right\rangle \right\rangle \cdot 24 \cdot \langle\langle 4_2 2_1 \rangle\rangle$$

Ejemplo 2: Sea el factor de interacción $\langle\langle (15237)(486) \rangle\rangle$ perteneciente a $\text{Tr}(H^4)$ representado por el diagrama de Goldstone:



La correspondiente t-secuencia de $\hat{P} = (15237)(486)$ es $(\mathbf{13\ 124})(\mathbf{243})$; y su peso es $W = 2^4 \cdot 1 = 16$.

Si aplicamos S_4 a $(\mathbf{13124})(\mathbf{243})$ y construimos una tabla análoga a la construida en ejemplo anterior, ésta tendrá 24 filas. Podemos comprobar que los 24 t-secuencias que obtendremos por aplicación de S_4 sobre $(\mathbf{13124})(\mathbf{243})$ son distintas entre si (por lo tanto, el anterior diagrama de Goldstone es compatible con 24 versiones temporales). Si calculamos el *peso* W de cada uno de los t-strings obtenidos comprobaremos que todos conducen a un mismo valor de $W = 16$. En cuanto a la estructura de enganches superiores, las anteriores 24 versiones temporales resultan ser clasificadas en cuatro clases:

- 8 representantes que tienen un ciclo de 5 índices con 2 enganches superiores y un ciclo de 3 índices con 1 enganche superior. El peso total resulta ser $W_T = 8 \cdot 16 = 128$.

- 8 representantes que tienen un ciclo de 5 índices con 3 enganches superiores y un ciclo de 3 índices con 2 enganches superiores. El peso total resulta ser $W_T = 8 \cdot 16 = 128$.

- 4 representantes que tienen un ciclo de 5 índices con 3 enganches superiores y un ciclo de 3 índices con 1 enganche superior. El peso total resulta ser $W_T = 4 \cdot 16 = 64$.

- 4 representantes que tienen un ciclo de 5 índices con 2 enganches superiores y un ciclo de 3 índices con 2 enganches superiores. El peso total resulta ser $W_T = 4 \cdot 16 = 64$.

La contribución de este factor de interacción a $\text{Tr}(H^4)$ resulta ser:

$$\left\langle \left\langle \begin{array}{cc} [5\ 3] & (4,3,4) \\ (1^4, 2^2) & (6, 8, 9^4) \end{array} \right\rangle \right\rangle (128 (\langle\langle 5_2\ 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3\ 3_2 \rangle\rangle) + 64 (\langle\langle 5_3\ 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_2\ 3_2 \rangle\rangle))$$

3.6.- APLICACION DEL FORMALISMO DESARROLLADO A LA EVALUACION DE $\text{Tr}H^n$

En esta sección vamos a calcular las expresiones de $\text{Tr}(H^n)$, $n = 2,3,4$. La segunda y tercera potencias ($n = 2, 3$) no centradas serán calculadas y diagramáticamente evaluadas. Así mostraremos en estos casos más simples como aparecen los diagramas conexos y no conexos. Para la cuarta potencia no centrada incluiremos sólo los resultados obtenidos sin entrar en demasiados detalles ni dibujar diagramas.

La segunda y tercera potencia han sido simultáneamente evaluadas "a mano" y computacionalmente. La cuarta potencia ha sido obtenida computacionalmente mediante un programa MATHEMATICA que hemos elaborado para tal efecto. No obstante, un gran número de términos han sido comprobados "a mano" para asegurar que, aquellas partes del programa que siendo necesarias para calcular la cuarta potencia no lo son para el cálculo de potencias inferiores (y por lo tanto escapan al chequeo con éstas), estaban adecuadamente programadas.

3.6.1.- Segunda potencia

Hemos obtenido en primer lugar los factores de interacción y, a continuación, los coeficientes de propagación y los correspondientes *pesos*. En la sección 3.3 ya vimos el conjunto de diagramas de Goldstone que intervenían en $\text{Tr}(H^2)$ no centrada, así como sus respectivas evaluaciones. En la siguiente figura presentamos tales diagramas con sus respectivas etiquetas y evaluaciones:

$$\begin{array}{l}
 \text{(a)} \quad \begin{array}{c} \text{Diagram 1} \\ \text{Diagram 2} \end{array} \equiv \left\langle \left\langle \begin{array}{c} [1] \quad (0) \\ (0) \quad (0) \end{array} \right\rangle \right\rangle \equiv (\text{Tr } J)^2 \\
 \text{(b)} \quad \begin{array}{c} \text{Diagram 3} \\ \text{Diagram 4} \end{array} \equiv \left\langle \left\langle \begin{array}{c} [2^2] \quad (1,2,2) \\ (0) \quad (0) \end{array} \right\rangle \right\rangle \equiv (\text{Tr } K)^2
 \end{array}$$

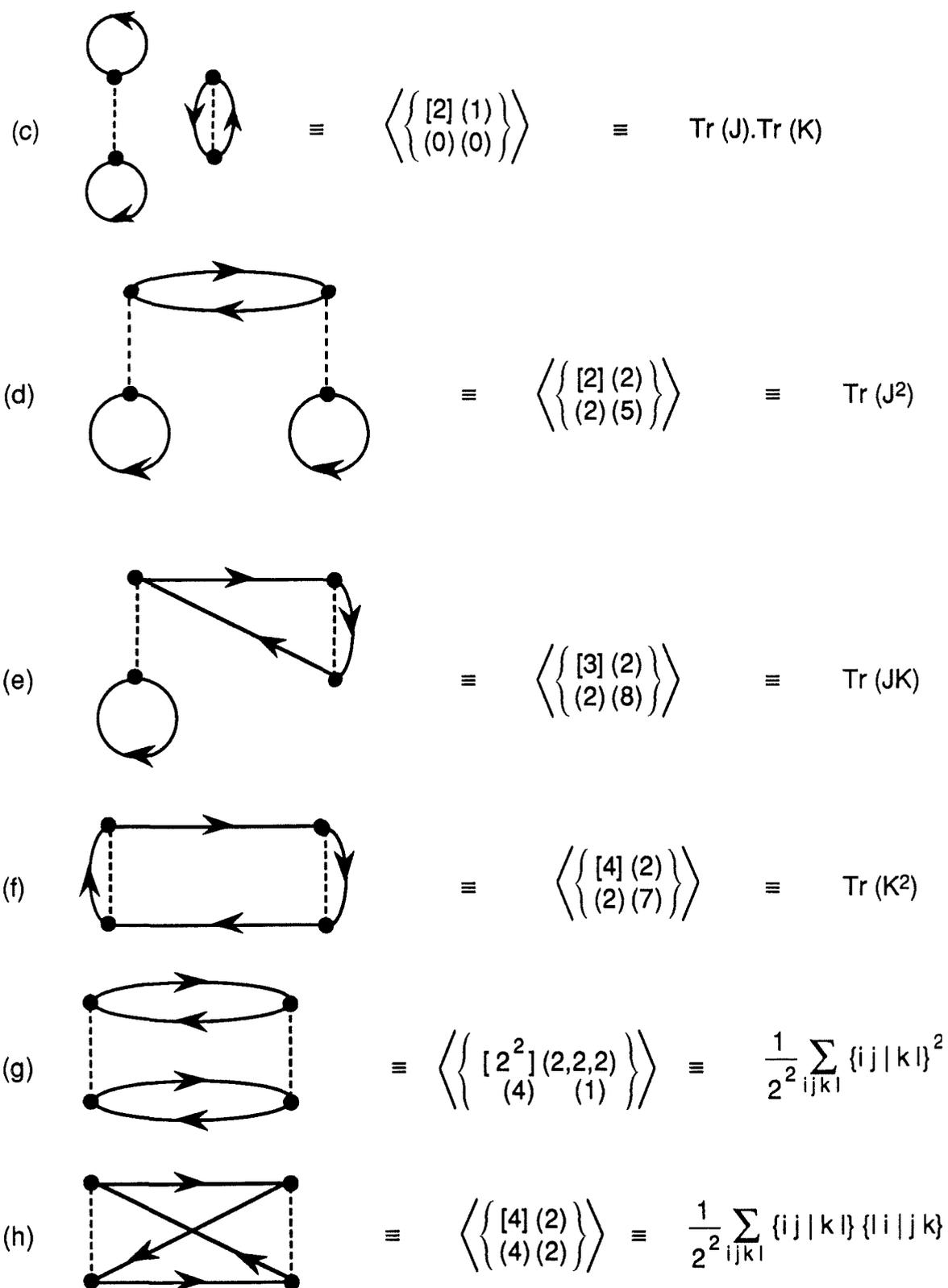


Figura 3.20

Una vez los factores de interacción han sido clasificados y evaluados, aplicamos el formalismo desarrollado en la sección 3.5 para obtener los coeficientes de propagación (asociados a tales factores de interacción) y los

correspondientes pesos. Para ello leemos de los diagramas anteriores las permutaciones asociadas:

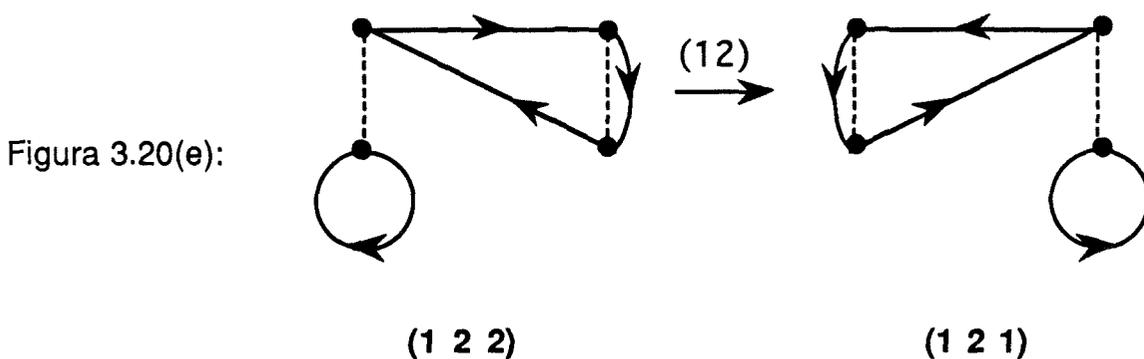
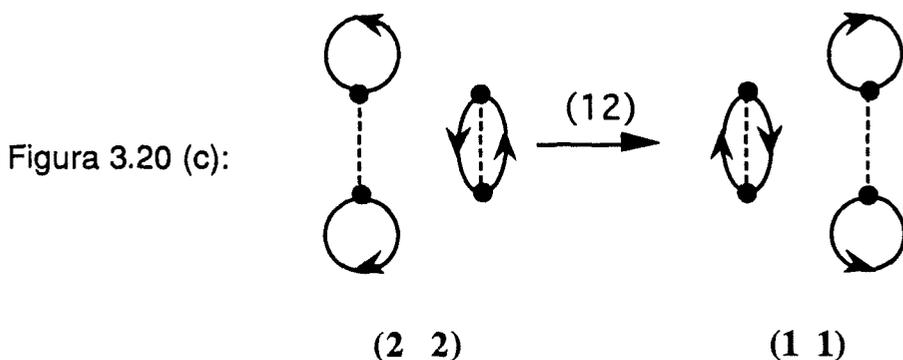
$$\{e, (12)(34), (34), (13), (143), (1243), (13)(24), (1423)\}$$

A partir de ellas obtenemos las correspondientes t-secuencias:

$$\{0, (11)(22), (22), (12), (122), (1122), (12)(12), (1212)\}$$

A continuación aplicamos las permutaciones de S_2 a estas t-secuencias con objeto de ver si puede aparecer alguna t-secuencia distinta asociada a alguno de los anteriores diagramas (en otras palabras, se trata de ver si alguno de los diagramas de la figura 3.20 admite alguna otra versión temporal de segunda clase).

Tan solo los diagramas 3.20.c y 3.20.e poseen una nueva versión temporal de segunda clase. En efecto:



(Nótese que ambas versiones temporales corresponden al mismo coeficiente de propagación $\langle\langle 3_1 \rangle\rangle$).

Por tanto, el total de t-secuencias asociadas a los diagramas de la figura 3.20 son, respectivamente, $\{0, (11)(22), \{(22), (11)\}, (12), \{(122), (121)\}, (1122), (12)(12), (1212)\}$.

Finalmente calculamos el número de permutaciones asociadas con cualquiera de las t-secuencias anteriores mediante las ecuaciones (3.20) - (3.24). Los resultados son respectivamente { 1, 1, {1 + 1}, 4, {4 + 4}, 4, 2, 2}.

Estos valores permiten pues escribir $\text{Tr} (H^2)$ como:

$$\begin{aligned} \text{Tr} (H^2) = & (\text{Tr} J)^2 \langle\langle 1_0 \rangle\rangle + (\text{Tr} K)^2 \langle\langle 2_0 2_0 \rangle\rangle + 2 \text{Tr} (J) \text{Tr} (K) \langle\langle 2_0 \rangle\rangle + \\ & 4 \text{Tr} (J^2) \langle\langle 2_1 \rangle\rangle + 8 \text{Tr} (JK) \langle\langle 3_1 \rangle\rangle + 4 \text{Tr} (K^2) \langle\langle 4_1 \rangle\rangle + \\ & \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \{ij|kl\}^2 \langle\langle 2_1 2_1 \rangle\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \{ij|kl\} \{li|jk\} \langle\langle 4_2 \rangle\rangle. \end{aligned}$$

3.6.2.- Tercera potencia

Puesto que no podemos dibujar diagramas no conexos de tres vértices sin implicar a alguno de los dos diagramas 3.2.a ó 3.2.b, concluimos que el cálculo de la tercera potencia centrada equivale al cálculo de las contribuciones que derivan de los diagramas de Goldstone conexos que aparecen en el tercer orden de una expansión MBPT. El cálculo de la tercera potencia no centrada supone, además, la inclusión de las contribuciones que derivan de los 14 diagramas no conexos que aparecen en la tercera potencia y que pueden ser dibujados combinando los diagramas 3.2.a, 3.2.b, 3.5.a, 3.5.b, 3.6.a, 3.6.b, y 3.6.c. Por motivo de simplicidad describiremos en este subapartado únicamente el cálculo de las contribuciones a la tercera potencia que derivan de los diagramas conexos[†], aunque presentaremos al final los resultados completos para la tercera potencia no centrada.

Con objeto de determinar los factores de interacción, recurrimos, como hemos dicho más arriba, a los diagramas Goldstone conexos que aparecen en el tercer orden de una expansión MBPT. Pero únicamente escogemos una versión temporal por cada diagrama. En la figura 3.21 presentamos los 12 diagramas conexos que intervienen en la tercera potencia.

[†]Lo que equivale al cálculo de la tercera potencia suponiendo que espectro está centrado Es decir, obligando a que $\text{Tr} (J) = \text{Tr} (K) = 0$, o lo que es lo mismo evaluando como cero los diagramas 3.2 a y 3.2 b.

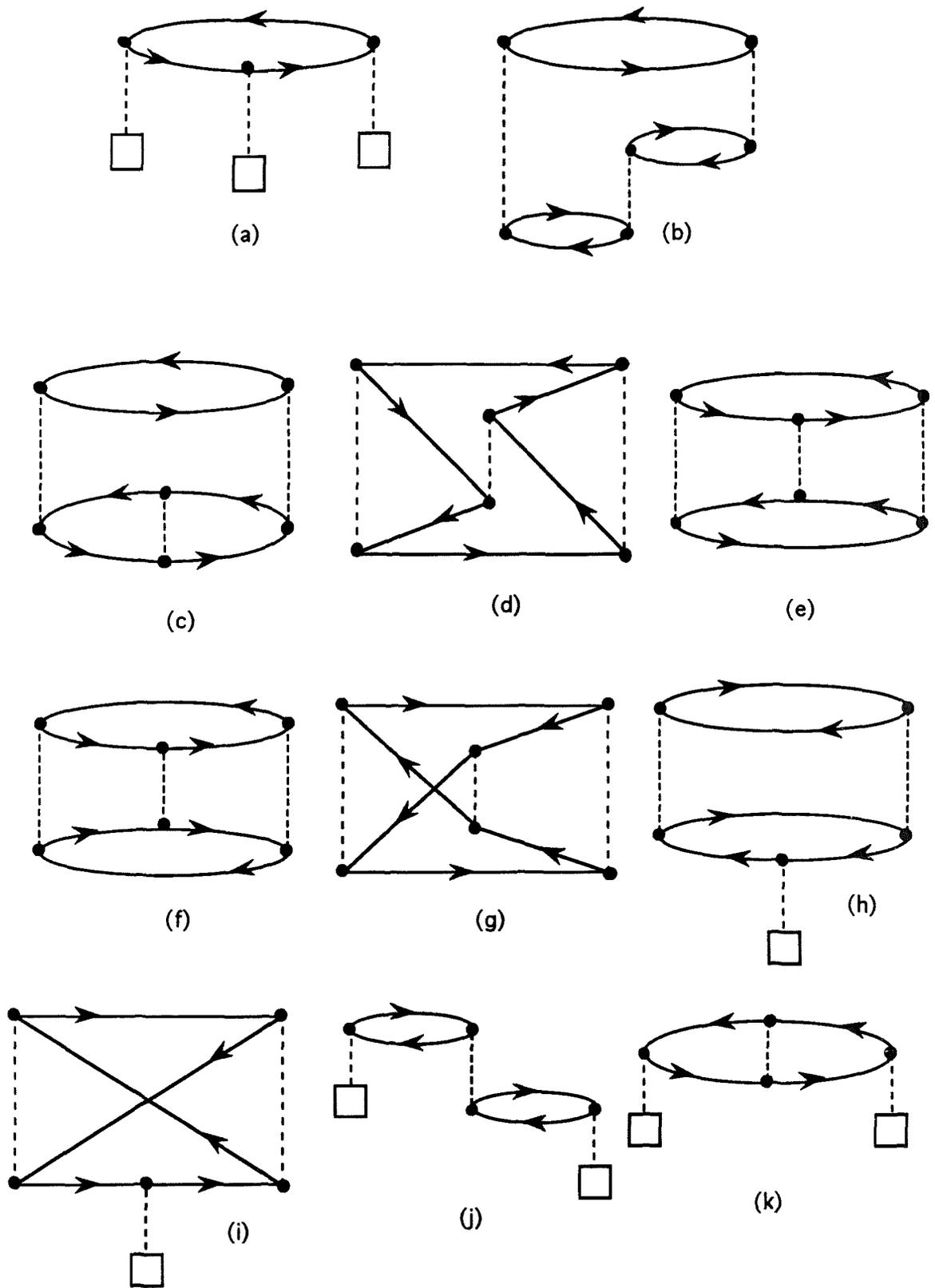


Figura 3.21

La existencia de diagramas de Hartree-Fock (o de pseudovértices monoeléctricos $-x$ y $-\Delta$, ver Figuras 3.4.a y 3.4.b) incrementa el número de diagramas debido a que pueden formarse distintas secuencias no equivalentes de estos pseudovértices (por ejemplo $\Delta\Delta\Delta$, xxx , $\Delta\Delta x$, etc). En el caso que estamos considerando se generan los diagramas nuevos siguientes:

3.21.a \Rightarrow 3.21.a.1 (xxx); 3.21.a.2 ($\Delta\Delta\Delta$); 3.21.a.3 ($x\Delta x$) y 3.21.a.4 ($\Delta x\Delta$)

3.21.h \Rightarrow 3.21.h.1 (x) y 3.21.h.2 (Δ).

3.21.i \Rightarrow 3.21.i.1 (x) y 3.21.i.2 (Δ).

3.21.j \Rightarrow 3.21.j.1 (xx); 3.21.j.2 ($x\Delta$) y 3.21.j.3 ($\Delta\Delta$).

3.21.k \Rightarrow 3.21.k.1 (xx); 3.21.k.2 ($x\Delta$) y 3.21.k.3 ($\Delta\Delta$).

Por tanto el número de diagramas no equivalentes, es decir, el número de factores de interacción distintos, es 20. La evaluación de estos 20 diagramas se realiza según las reglas dadas en la sección 3.3.

Con objeto de identificar los coeficientes de propagación y calcular los pesos correspondientes, necesitamos formar todas las versiones temporales de los diagramas. Sin embargo no necesitamos dibujarlas. Como ya hemos explicado en la sección 3.5, es suficiente con extraer una permutación representativa de cada uno de los 20 diagramas no equivalentes, convertir las permutaciones en t-secuencias y aplicar todas las permutaciones de S_3 a dichas t-secuencias, como ha sido descrito en dicha sección 3.5. A continuación, tomamos las t-secuencias distintas (versiones temporales) asociadas a cada diagrama y evaluamos el número de permutaciones compatible con cada t-secuencia. Finalmente las t-secuencias compatibles con cada diagrama las clasificamos según la estructura de enganches superiores. Cada clase se corresponde con un coeficiente de propagación y el conjunto de clases compatibles con un diagrama nos proporciona los coeficientes de propagación que acompañan a dicho diagrama o equivalentemente al factor de interacción asociado. El cardinal de las clases son los correspondientes pesos (C_{ij} en la ecuación (3.19)).

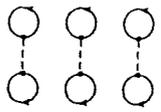
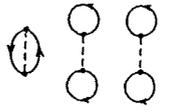
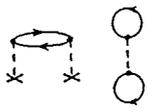
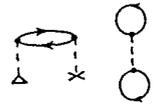
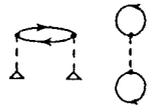
Los resultados de estas operaciones han sido coleccionados en la Tabla 3.1, donde también se han incluido las contribuciones provenientes de los diagramas no conexos. La suma de productos (término a término) de las columnas segunda y última nos proporciona la $\text{Tr}(H^3)$.

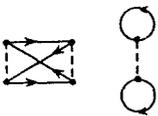
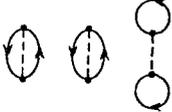
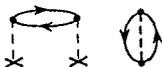
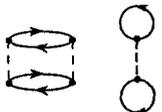
3.6.3.- Cuarta potencia

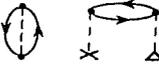
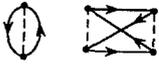
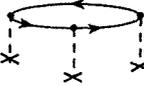
Siguiendo las mismas etapas que en el apartado anterior, hemos obtenido $\text{Tr}(H^4)$. La gran cantidad de términos que aparecen en este caso declinan la realización del cálculo "a mano". En su lugar y para tal efecto, hemos escrito un programa en lenguaje MATHEMATICA. Notese que el número de permutaciones que intervienen en la cuarta potencia es $8! = 40.320$; las cuales contribuyen a la $\text{Tr}(H^4)$ con 171 factores de interacción distintos. Un número relativamente grande de cálculos "a mano" han sido, no obstante, realizados para comprobar la corrección del programa de cálculo.

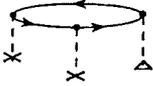
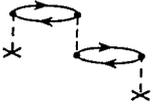
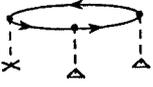
Los resultados para $\text{Tr}(H^4)$ no centrada vienen recopilados en la Tabla 3.2. No han sido incluidos en esta tabla los diagramas de Goldstone; sin embargo, sí que se incluye una permutación representativa de cada factor de interacción, a partir de la cual es inmediato dibujar el diagrama. La $\text{Tr}(H^4)$ se calcula como la suma de productos, término a término, de la segunda por la tercera columna de la Tabla 3.2.

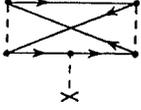
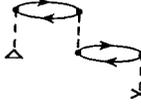
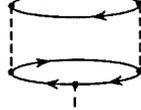
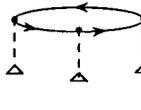
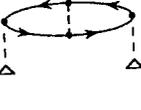
Tabla 3.1.- Evaluación de $\text{Tr}H^3$ no centrada. En la primera columna damos el diagrama de Goldstone asociado al factor de interacción, así como su etiqueta identificativa. En la segunda columna incluimos una permutación compatible con el factor de interacción y la evaluación del mismo. En la tercera columna se dan las versiones temporales del diagrama de Goldstone (representadas por las t-secuencias) y las correspondientes multiplicidades. Finalmente, en la cuarta columna incluimos los coeficientes de propagación asociados multiplicados por los respectivos pesos.

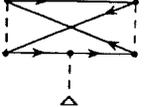
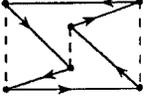
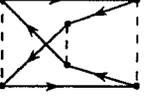
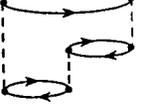
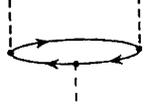
 $\left\langle \left\{ \begin{matrix} (1) \\ (0^3) \end{matrix} \right. \right. \left. \left. \begin{matrix} (0) \\ (0) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	<p>(c)</p> <p>$(\text{tr}J)^3$</p>		$\langle\langle 1_0 \rangle\rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{matrix} (2) \\ (0^3) \end{matrix} \right. \right. \left. \left. \begin{matrix} (1) \\ (0) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	<p>(12)</p> <p>$\text{tr}K(\text{tr}J)^2$</p>	<p>(11) 1</p> <p>(22) 1</p> <p>(33) 1</p>	$3 \langle\langle 2_0 \rangle\rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{matrix} (2) \\ (0^2, 2) \end{matrix} \right. \right. \left. \left. \begin{matrix} (2) \\ (5) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	<p>(13)</p> <p>$\text{tr}J\text{tr}(J^2)$</p>	<p>(12) 4</p> <p>(13) 4</p> <p>(23) 4</p>	$12 \langle\langle 2_1 \rangle\rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{matrix} (3) \\ (0^2, 2) \end{matrix} \right. \right. \left. \left. \begin{matrix} (2) \\ (8) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	<p>(152)</p> <p>$\text{tr}J\text{tr}(KJ)$</p>	<p>(121) 4</p> <p>(122) 4</p> <p>(131) 4</p> <p>(133) 4</p> <p>(232) 4</p> <p>(233) 4</p>	$24 \langle\langle 3_1 \rangle\rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{matrix} (4) \\ (0^2, 2) \end{matrix} \right. \right. \left. \left. \begin{matrix} (2) \\ (7) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	<p>(1432)</p> <p>$\text{tr}J\text{tr}(K^2)$</p>	<p>(1122) 4</p> <p>(1133) 4</p> <p>(2233) 4</p>	$12 \langle\langle 4_1 \rangle\rangle$

 $\left\langle \left\{ \begin{array}{l} (4) \\ (0^2, 4) \end{array} \right. \begin{array}{l} (2) \\ (2) \end{array} \right\rangle$	<p>(1324)</p> $\text{tr} J \sum_{ikac} \{ia kc\} \{ci ak\}$	$(\dot{1}\dot{2}\dot{1}\dot{2})$ 2 $(\dot{1}\dot{3}\dot{1}\dot{3})$ 2 $(\dot{2}\dot{3}\dot{2}\dot{3})$ 2	$6 \langle\langle 4_2 \rangle\rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{l} (2^2) \\ (0^3) \end{array} \right. \begin{array}{l} (1, 1, 2) \\ (0) \end{array} \right\rangle$	<p>(12)(34)</p> $\text{tr} J (\text{tr} K)^2$	$(\dot{1}\dot{1})(\dot{2}\dot{2})$ 1 $(\dot{1}\dot{1})(\dot{3}\dot{3})$ 1 $(\dot{2}\dot{2})(\dot{3}\dot{3})$ 1	$3 \langle\langle 2_0 2_0 \rangle\rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{l} (2^2) \\ (0^2, 2) \end{array} \right. \begin{array}{l} (2, 1, 3) \\ (5) \end{array} \right\rangle$	<p>(13)(56)</p> $\text{tr} K \text{tr} (J^2)$	$(\dot{1}\dot{1})(\dot{2}\dot{3})$ 4 $(\dot{1}\dot{2})(\dot{3}\dot{3})$ 4 $(\dot{1}\dot{3})(\dot{2}\dot{2})$ 4	$12 \langle\langle 2_1 2_0 \rangle\rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{l} (2^2) \\ (0^2, 4) \end{array} \right. \begin{array}{l} (2, 2, 2) \\ (1) \end{array} \right\rangle$	<p>(13)(24)</p> $\text{tr} J \sum_{ikac} \{ia kc\} \{ck ai\}$	$(\dot{1}\dot{2})(\dot{1}\dot{2})$ 2 $(\dot{1}\dot{3})(\dot{1}\dot{3})$ 2 $(\dot{2}\dot{3})(\dot{2}\dot{3})$ 2	$6 \langle\langle 2_1 2_1 \rangle\rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{l} (2^3) \\ (0^3) \end{array} \right. \begin{array}{l} (1, 1, 1, 3) \\ (0) \end{array} \right\rangle$	<p>(12)(34)(56)</p> $(\text{tr} K)^3$	$(\dot{1}\dot{1})(\dot{2}\dot{2})(\dot{3}\dot{3})$ 1	$\langle\langle 2_0 2_0 2_0 \rangle\rangle$

 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^3) & (2, 2, 1, 3) \\ (0^2, 4) & (1) \end{array} \right\} \right\rangle$	$(13)(24)(56)$ $trK \sum_{i,kac} \{ia kc\} \{ck ai\}$	$(11)(2\dot{3})(2\dot{3})$ 2 $(1\dot{2})(1\dot{2})(33)$ 2 $(13)(13)(22)$ 2	$6 \langle \langle 2_1 2_1 2_0 \rangle \rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3, 2) & (2, 1, 3) \\ (0^2, 2) & (8) \end{array} \right\} \right\rangle$	$(356)(12)$ $trKtr(JK)$	$(2\dot{2}\dot{3})(11)$ 4 $(2\dot{3}\dot{3})(11)$ 4 $(11\dot{3})(22)$ 4 $(1\dot{3}\dot{3})(22)$ 4 $(11\dot{2})(33)$ 4 $(12\dot{2})(33)$ 4	$24 \langle \langle 3_1 2_0 \rangle \rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2) & (2, 1, 3) \\ (0^2, 2) & (7) \end{array} \right\} \right\rangle$	$(3654)(12)$ $trKtr(K^2)$	$(2\dot{2}\dot{3}\dot{3})(11)$ 4 $(11\dot{3}\dot{3})(22)$ 4 $(11\dot{2}\dot{2})(33)$ 4	$12 \langle \langle 4_1 2_0 \rangle \rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2) & (2, 1, 3) \\ (0^2, 4) & (2) \end{array} \right\} \right\rangle$	$(3546)(12)$ $trK \sum_{acpq} \{ap cq\} \{qa pc\}$	$(2\dot{3}\dot{2}\dot{3})(11)$ 2 $(1\dot{3}\dot{1}\dot{3})(22)$ 2 $(1\dot{2}\dot{1}\dot{2})(33)$ 2	$6 \langle \langle 4_2 2_0 \rangle \rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3) & (3) \\ (1^3) & (9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(164) $tr(J^3)$	$(1\dot{2}\dot{3})$ 8 $(1\dot{3}\dot{2})$ 8	$8(\langle \langle 3_1 \rangle \rangle + \langle \langle 3_2 \rangle \rangle)$

 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4) & (3) \\ (0, 2^2) & (8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	<p>(1426)</p> $\sum_{ickq} J_{iq} \{ic kq\} J_{ck}$	$\begin{array}{l} (1\dot{2}1\dot{3}) \quad 8 \\ (1\dot{2}\dot{3}2) \quad 8 \\ (1\dot{3}2\dot{3}) \quad 8 \end{array}$	$24 \langle\langle 4_2 \rangle\rangle$	16
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4) & (3) \\ (1^3) & (9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	<p>(1653)</p> $tr(J^2 K)$	$\begin{array}{l} (11\dot{2}\dot{3}) \quad 8 \\ (11\dot{3}\dot{2}) \quad 8 \\ (1\dot{2}\dot{2}\dot{3}) \quad 8 \\ (1\dot{2}\dot{3}\dot{3}) \quad 8 \\ (1\dot{3}\dot{2}\dot{2}) \quad 8 \\ (1\dot{3}\dot{3}\dot{2}) \quad 8 \end{array}$	$24(\langle\langle 4_1 \rangle\rangle + \langle\langle 4_2 \rangle\rangle)$	17
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^2) & (2, 2, 3) \\ (0, 2^2) & (5^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	<p>(13)(46)</p> $\sum_{iacq} J_{ai} \{ai cq\} J_{cq}$	$\begin{array}{l} (1\dot{2})(1\dot{3}) \quad 8 \\ (1\dot{2})(2\dot{3}) \quad 8 \\ (1\dot{3})(2\dot{3}) \quad 8 \end{array}$	$24 \langle\langle 2_1 2_1 \rangle\rangle$	18
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5) & (3) \\ (1^3) & (9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	<p>(16543)</p> $tr(JK^2)$	$\begin{array}{l} (11\dot{2}\dot{2}\dot{3}) \quad 8 \\ (11\dot{2}\dot{3}\dot{3}) \quad 8 \\ (11\dot{3}\dot{2}\dot{2}) \quad 8 \\ (1\dot{2}\dot{2}\dot{3}\dot{3}) \quad 8 \\ (11\dot{3}\dot{3}\dot{2}) \quad 8 \\ (1\dot{3}\dot{3}\dot{2}\dot{2}) \quad 8 \end{array}$	$24(\langle\langle 5_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_2 \rangle\rangle)$	19
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5) & (3) \\ (0, 2^2) & (7, 8) \end{array} \right\} \right\rangle$	<p>(16345)</p> $\sum_{iapq} J_{iq} \{ip aq\} K_{pa}$	$\begin{array}{l} (11\dot{2}\dot{3}\dot{2}) \quad 8 \\ (11\dot{3}\dot{2}\dot{3}) \quad 8 \\ (1\dot{2}\dot{2}\dot{1}\dot{3}) \quad 8 \\ (1\dot{2}\dot{3}\dot{3}\dot{2}) \quad 8 \\ (1\dot{3}\dot{2}\dot{2}\dot{3}) \quad 8 \\ (1\dot{3}\dot{3}\dot{1}\dot{2}) \quad 8 \end{array}$	$48 \langle\langle 5_2 \rangle\rangle$	20

 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5) & (3) \\ (1^2, 3) & (4, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(14263) $\sum_{i k a c q} \{c k a i\} \{i c k q\} J_{a q}$	$(\dot{1}2\dot{3}1\dot{2})$ 8 $(\dot{1}2\dot{3}2\dot{3})$ 8 $(\dot{1}3\dot{1}2\dot{3})$ 8 $(\dot{1}2\dot{1}3\dot{2})$ 8 $(\dot{1}3\dot{2}1\dot{3})$ 8 $(\dot{1}3\dot{2}3\dot{2})$ 8	$24(\langle\langle 5_2 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 \rangle\rangle)$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3, 2) & (2, 2, 3) \\ (0, 2^2) & (5, 8) \end{array} \right\} \right\rangle$	$(156)(24)$ $\sum_{i k c p} K_{i p} \{i p k c\} J_{k c}$	$(\dot{1}3\dot{3})(\dot{1}2)$ 8 $(\dot{2}3\dot{3})(\dot{1}2)$ 8 $(\dot{1}2\dot{2})(\dot{1}3)$ 8 $(\dot{2}2\dot{3})(\dot{1}3)$ 8 $(\dot{1}1\dot{2})(\dot{2}3)$ 8 $(\dot{1}1\dot{3})(\dot{2}3)$ 8	$48 \langle\langle 3_1 2_1 \rangle\rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3, 2) & (3, 2, 3) \\ (1^2, 3) & (3, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	$(135)(26)$ $\sum_{i k a p q} J_{a p} \{i a k q\} \{q k p i\}$	$(\dot{1}3\dot{2})(\dot{2}3)$ 8 $(\dot{1}3\dot{2})(\dot{1}2)$ 8 $(\dot{1}2\dot{3})(\dot{1}3)$ 8 $(\dot{1}3\dot{2})(\dot{1}3)$ 8 $(\dot{1}2\dot{3})(\dot{1}2)$ 8 $(\dot{1}2\dot{3})(\dot{2}3)$ 8	$24(\langle\langle 3_2 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_1 2_1 \rangle\rangle)$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6) & (3) \\ (1^3) & (9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(165432) $tr(K^3)$	$(\dot{1}1\dot{2}\dot{2}\dot{3}\dot{3})$ 8 $(\dot{1}1\dot{3}\dot{3}\dot{2}\dot{2})$ 8	$8(\langle\langle 6_1 \rangle\rangle + \langle\langle 6_2 \rangle\rangle)$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6) & (3) \\ (0, 2^2) & (7^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(164352) $\sum_{k c p q} K_{p c} \{p k q c\} K_{k q}$	$(\dot{1}1\dot{2}\dot{3}\dot{3}\dot{2})$ 8 $(\dot{1}1\dot{3}\dot{2}\dot{2}\dot{3})$ 8 $(\dot{1}\dot{2}\dot{2}1\dot{3}\dot{3})$ 8	$24 \langle\langle 6_2 \rangle\rangle$

 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6) & (3) \\ (1^2, 3) & (4, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(134526) $\sum_{jkapq} \kappa_{ap} \{ia kq\} \{qi pk\}$	$(1\dot{1}\dot{2}\dot{3}\dot{2}\dot{3})$ 8 $(1\dot{1}\dot{3}\dot{2}\dot{3}\dot{2})$ 8 $(\dot{1}\dot{2}\dot{1}\dot{2}\dot{3}\dot{3})$ 8 $(\dot{1}\dot{2}\dot{2}\dot{3}\dot{1}\dot{3})$ 8 $(\dot{1}\dot{3}\dot{1}\dot{3}\dot{2}\dot{2})$ 8 $(\dot{1}\dot{3}\dot{3}\dot{2}\dot{1}\dot{2})$ 8	$24(\langle\langle 6_3 \rangle\rangle + \langle\langle 6_2 \rangle\rangle)$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6) & (3) \\ (2^3) & (7, 8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(135264) $\sum_{ikacpq} \{ap ci\} \{ia kq\} \{qc pk\}$	$(\dot{1}\dot{2}\dot{1}\dot{3}\dot{2}\dot{3})$ 8 $(\dot{1}\dot{2}\dot{3}\dot{1}\dot{3}\dot{2})$ 8 $(\dot{1}\dot{2}\dot{3}\dot{2}\dot{1}\dot{3})$ 8	$24 \langle\langle 6_3 \rangle\rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6) & (3) \\ (2^3) & (6^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(135246) $\sum_{ikacpq} \{ia kc\} \{cq ap\} \{pk qi\}$	$(\dot{1}\dot{2}\dot{3}\dot{1}\dot{2}\dot{3})$ 4 $(\dot{1}\dot{3}\dot{2}\dot{1}\dot{3}\dot{2})$ 4	$4(\langle\langle 6_4 \rangle\rangle + \langle\langle 6_2 \rangle\rangle)$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^3) & (2, 2, 2, 3) \\ (2^3) & (5^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	$(13)(25)(46)$ $\sum_{ikacpq} \{ia kp\} \{pk qc\} \{cq ai\}$	$(\dot{1}\dot{2})(\dot{1}\dot{3})(\dot{2}\dot{3})$ 8	$8 \langle\langle 2_1 2_1 2_1 \rangle\rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2) & (3, 2, 3) \\ (1^2, 3) & (3, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	$(1462)(35)$ $\sum_{kacpq} \kappa_{ck} \{cq ap\} \{pa qk\}$	$(\dot{1}\dot{2}\dot{3}\dot{3})(\dot{1}\dot{2})$ 8 $(\dot{1}\dot{3}\dot{3}\dot{2})(\dot{1}\dot{2})$ 8 $(\dot{1}\dot{2}\dot{2}\dot{3})(\dot{1}\dot{3})$ 8 $(\dot{1}\dot{3}\dot{2}\dot{2})(\dot{1}\dot{3})$ 8 $(\dot{1}\dot{2}\dot{3}\dot{1})(\dot{2}\dot{3})$ 8 $(\dot{1}\dot{3}\dot{2}\dot{1})(\dot{2}\dot{3})$ 8	$24(\langle\langle 4_2 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 4_1 2_1 \rangle\rangle)$

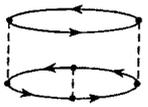
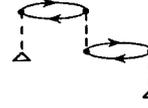
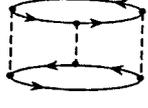
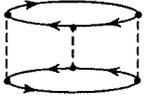
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2) & (3, 2, 3) \\ (2^3) & (5, 8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	$(2364)(15)$ $\sum_{\mathfrak{I}kacpq} \{ic kq\}\{qi pa\}\{ap ck\}$	$\begin{array}{l} (\dot{1}\dot{3}\dot{2}\dot{3})(\dot{1}\dot{2}) \quad 8 \\ (\dot{1}\dot{2}\dot{3}\dot{2})(\dot{1}\dot{3}) \quad 8 \\ (\dot{1}\dot{2}\dot{1}\dot{3})(\dot{2}\dot{3}) \quad 8 \end{array}$	$24 \langle \langle 4_2 2_1 \rangle \rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2) & (2, 2, 3) \\ (0, 2^2) & (8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	$(156)(234)$ $\sum_{\mathfrak{I}kap} K_{\mathfrak{I}p}\{ip ka\}K_{ka}$	$\begin{array}{l} (\dot{1}\dot{1}\dot{2})(\dot{2}\dot{3}\dot{3}) \quad 8 \\ (\dot{1}\dot{1}\dot{3})(\dot{2}\dot{2}\dot{3}) \quad 8 \\ (\dot{1}\dot{2}\dot{2})(\dot{1}\dot{3}\dot{3}) \quad 8 \end{array}$	$24 \langle \langle 3_1 3_1 \rangle \rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2) & (3, 3, 3) \\ (2^3) & (7^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	$(164)(235)$ $\sum_{\mathfrak{I}kacpq} \{pk qc\}\{ci ap\}\{iq ka\}$	$(\dot{1}\dot{2}\dot{3})(\dot{1}\dot{3}\dot{2}) \quad 8$	$8 \langle \langle 3_1 3_2 \rangle \rangle$
 $\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2) & (3, 3, 3) \\ (2^3) & (6^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	$(164)(253)$ $\sum_{\mathfrak{I}kacpq} \{iq kp\}\{pa qc\}\{ci ak\}$	$\begin{array}{l} (\dot{1}\dot{2}\dot{3})(\dot{1}\dot{2}\dot{3}) \quad 4 \\ (\dot{1}\dot{3}\dot{2})(\dot{1}\dot{3}\dot{2}) \quad 4 \end{array}$	$4 \langle \langle 3_1 3_1 \rangle \rangle + \langle \langle 3_2 3_2 \rangle \rangle$

Tabla 3.2.- Evaluación de $\text{Tr}H^4$. En esta tabla damos (por este orden) la etiqueta identificativa del factor de interacción, una permutación representativa, la evaluación de dicho factor de interacción y los coeficientes de propagación asociados multiplicados por los correspondientes pesos

$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (1) & (0) \\ (0^6) & (0) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(1)	$(\text{tr}J)^4$	$\langle\langle 1_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (2) & (1) \\ (0^6) & (0) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(12)	$\text{tr}K(\text{tr}J)^3$	$4 \langle\langle 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (2) & (2) \\ (0^5, 2) & (5) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(13)	$\text{tr}(J^2)(\text{tr}J)^2$	$24 \langle\langle 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (3) & (2) \\ (0^5, 2) & (8) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(142)	$\text{tr}(KJ)(\text{tr}J)^2$	$48 \langle\langle 3_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (3) & (3) \\ (0^3, 1^3) & (9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(153)	$\text{tr}(J^3)\text{tr}J$	$32(\langle\langle 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (4) & (2) \\ (0^5, 2) & (7) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(1342)	$\text{tr}(K^2)(\text{tr}J)^2$	$24 \langle\langle 4_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (4) & (3) \\ (0^3, 1^3) & (9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(1642)	$\text{tr}(KJ^2)\text{tr}J$	$96(\langle\langle 4_1 \rangle\rangle + \langle\langle 4_2 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (4) & (2) \\ (0^5, 4) & (2) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(1324)	$(\text{tr}J)^2 \sum_{ikac} \{ia kc\} \{ci ak\}$	$12 \langle\langle 4_2 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (4) & (3) \\ (0^4, 2^2) & (8^2) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(1326)	$\text{tr}J \sum_{ikaq} J_{ak} \{ai qk\} J_{iq}$	$96 \langle\langle 4_2 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (5) & (3) \\ (0^3, 1^3) & (9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(15342)	$\text{tr}(K^2J)\text{tr}J$	$96(\langle\langle 5_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_2 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (5) & (3) \\ (0^4, 2^2) & (7, 8) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(16352)	$\text{tr}J \sum_{kapq} J_{ap} \{aq kp\} K_{qk}$	$192 \langle\langle 5_2 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (5) & (3) \\ (0^3, 1^2, 3) & (4, 9^2) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(18275)	$\text{tr}J \sum_{ikprs} \{si rk\} \{ks pr\} J_{ip}$	$96(\langle\langle 5_2 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 \rangle\rangle)$

$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (3) \\ (0^3, 1^3) & (9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(165432)	$tr J tr(K^3)$	$32(\langle\langle 6_1 \rangle\rangle + \langle\langle 6_2 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (3) \\ (0^4, 2^2) & (7^2) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(164352)	$tr J \sum_{kcpq} K_{kq} \{pk qc\} K_{pc}$	$96 \langle\langle 6_2 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (3) \\ (0^3, 1^2, 3) & (4, 9^2) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(163542)	$tr J \sum_{aqcpk} K_{qk} \{aq cp\} \{pa kc\}$	$96(\langle\langle 6_2 \rangle\rangle + \langle\langle 6_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (3) \\ (0^3, 2^3) & (6^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(154263)	$tr J \sum_{qkpiac} \{qk pi\} \{ia kc\} \{cp aq\}$	$16(\langle\langle 6_2 \rangle\rangle + \langle\langle 6_4 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (3) \\ (0^3, 2^3) & (7, 8^2) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(136425)	$tr J \sum_{iakpqc} \{ia kp\} \{pi qc\} \{ck aq\}$	$96 \langle\langle 6_3 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (2^2) & (1, 1, 2) \\ (0^6) & (0) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(12)(34)	$(tr K)^2 (tr J)^2$	$6 \langle\langle 2_0 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (2^2) & (2, 1, 3) \\ (0^5, 2) & (5) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(13)(56)	$tr(J^2) tr K tr J$	$48 \langle\langle 2_1 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (2^2) & (2, 2, 2) \\ (0^5, 4) & (1) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(13)(24)	$(tr J)^2 \sum_{iakc} \{ia kc\} \{ck ai\}$	$12 \langle\langle 2_1 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (2^2) & (2, 2, 3) \\ (0^4, 2^2) & (5^2) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(13)(25)	$tr J \sum_{iakp} J_{ia} \{ia kp\} J_{kp}$	$96 \langle\langle 2_1 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (3, 2) & (2, 1, 3) \\ (0^5, 2) & (8) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(132)(56)	$tr(KJ) tr K tr J$	$96 \langle\langle 3_1 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (3, 2) & (3, 1, 4) \\ (0^3, 1^3) & (9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(135)(78)	$tr(J^3) tr K$	$32(\langle\langle 3_1 2_0 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 2_0 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (3, 2) & (2, 2, 3) \\ (0^4, 2^2) & (5, 8) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(132)(45)	$tr J \sum_{akcp} K_{ak} \{ak cp\} J_{cp}$	$192 \langle\langle 3_1 2_1 \rangle\rangle$

$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3, 2) & (3, 2, 3) \\ (0^3, 1^2, 3) & (3, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(153)(46)	$tr J \sum_{iaqcp} J_{ip} \{ia qc\} \{cq ap\}$	$96(\langle\langle 3_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2) & (2, 1, 3) \\ (0^5, 2) & (7) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1432)(56)	$tr(K^2)tr Ktr J$	$48 \langle\langle 4_1 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2) & (3, 1, 4) \\ (0^3, 1^3) & (9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1532)(78)	$tr(KJ^2)tr K$	$96(\langle\langle 4_1 2_0 \rangle\rangle + \langle\langle 4_2 2_0 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2) & (3, 2, 3) \\ (0^3, 1^2, 3) & (3, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1532)(46)	$tr J \sum_{qckap} K_{kp} \{qc ka\} \{ap cq\}$	$96(\langle\langle 4_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 4_2 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2) & (2, 1, 3) \\ (0^5, 4) & (2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1423)(56)	$tr Jtr K \sum_{icka} \{ic ka\} \{ai ck\}$	$24 \langle\langle 4_2 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2) & (3, 1, 4) \\ (0^4, 2^2) & (8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1536)(78)	$tr K \sum_{aqpi} J_{aq} \{ap i q\} J_{pi}$	$96 \langle\langle 4_2 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2) & (3, 2, 3) \\ (0^3, 2^3) & (5, 8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1524)(36)	$tr J \sum_{pkqaci} \{pk qa\} \{aq ci\} \{ip kc\}$	$96 \langle\langle 4_2 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 2) & (3, 1, 4) \\ (0^3, 1^3) & (9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(16432)(78)	$tr(K^2 J)tr K$	$96(\langle\langle 5_1 2_0 \rangle\rangle + \langle\langle 5_2 2_0 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 2) & (3, 1, 4) \\ (0^4, 2^2) & (7, 8) \end{array} \right\} \right\rangle$	(16352)(78)	$tr K \sum_{kqpa} K_{kq} \{pk qa\} J_{pa}$	$192 \langle\langle 5_2 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 2) & (3, 1, 4) \\ (0^3, 1^2, 3) & (8^2, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(25364)(78)	$tr K \sum_{kcpaq} J_{kp} \{ck aq\} \{qc pa\}$	$96(\langle\langle 5_2 2_0 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 2_0 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (3, 1, 4) \\ (0^3, 1^3) & (9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(165432)(78)	$tr Ktr(K^3)$	$32(\langle\langle 6_1 2_0 \rangle\rangle + \langle\langle 6_2 2_0 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (3, 1, 4) \\ (0^4, 2^2) & (7^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(345876)(12)	$tr K \sum_{pasq} K_{pa} \{ps qa\} K_{sp}$	$96 \langle\langle 6_2 2_0 \rangle\rangle$

$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (3, 1, 4) \\ (0^3, 1^2, 3) & (4, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(347586)(12)	$trK \sum_{arqps} K_{ar} \{qa ps\} \{sq rp\}$	$96(\langle\langle 6_2 2_0 \rangle\rangle + \langle\langle 6_3 2_0 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (3, 1, 4) \\ (0^3, 2^3) & (6^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(375486)(12)	$trK \sum_{arcqps} \{ar cs\} \{sq rp\} \{pc qa\}$	$16(\langle\langle 6_2 2_0 \rangle\rangle + \langle\langle 6_4 2_0 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (3, 1, 4) \\ (0^3, 2^3) & (7, 8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(358476)(12)	$trK \sum_{arcqps} \{ps qa\} \{ap cr\} \{rq sc\}$	$96 \langle\langle 6_3 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2) & (2, 2, 3) \\ (0^4, 2^2) & (8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(678)(345)	$trJ \sum_{aprq} K_{ap} \{ap rq\} K_{rq}$	$96 \langle\langle 3_1 3_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2) & (3, 3, 3) \\ (0^3, 2^3) & (6^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(153)(264)	$trJ \sum_{qcpaik} \{qc pa\} \{ai ck\} \{kq ip\}$	$16(\langle\langle 3_1 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 3_2 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2) & (3, 3, 3) \\ (0^3, 2^3) & (7^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(153)(246)	$trJ \sum_{qcpaik} \{ip kc\} \{cq ai\} \{pa qk\}$	$32 \langle\langle 3_1 3_2 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^3) & (1, 1, 1, 3) \\ (0^6) & (0) \end{array} \right\} \right\rangle$	(12)(34)(56)	$tr(K^3)trJ$	$4 \langle\langle 2_0 2_0 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^3) & (2, 1, 1, 4) \\ (0^5, 2) & (5) \end{array} \right\} \right\rangle$	(13)(56)(78)	$tr(J^2)tr(K)^2$	$24 \langle\langle 2_1 2_0 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^3) & (2, 2, 1, 3) \\ (0^5, 4) & (1) \end{array} \right\} \right\rangle$	(13)(24)(56)	$trJtrK \sum_{iakc} \{ia kc\} \{ck ai\}$	$24 \langle\langle 2_1 2_1 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^3) & (2, 2, 1, 4) \\ (0^4, 2^2) & (5^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(15)(36)(78)	$trK \sum_{iapq} J_{pi} \{pi qa\} J_{qa}$	$96 \langle\langle 2_1 2_1 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^3) & (2, 2, 2, 3) \\ (0^3, 2^3) & (5^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(13)(25)(46)	$trJ \sum_{iakqpc} \{ia kp\} \{pk qc\} \{cq ai\}$	$32 \langle\langle 2_1 2_1 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3, 2^2) & (2, 1, 1, 4) \\ (0^5, 2) & (8) \end{array} \right\} \right\rangle$	(134)(56)(78)	$tr(JK)(trK)^2$	$48 \langle\langle 3_1 2_0 2_0 \rangle\rangle$

$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3, 2^2) & (2, 2, 1, 4) \\ (0^4, 2^2) & (5, 8) \end{array} \right\} \right\rangle$	(134)(25)(78)	$tr K \sum_{aikp} K_{ia} \{ia kp\} J_{kp}$	192 $\langle\langle 3_1 2_1 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3, 2^2) & (3, 2, 1, 4) \\ (0^3, 1^2, 3) & (3, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(153)(46)(78)	$tr K \sum_{acipq} J_{ip} \{ai cq\} \{qc pa\}$	96 $(\langle\langle 3_1 2_1 2_0 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 2_1 2_0 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2^2) & (2, 1, 1, 4) \\ (0^5, 2) & (7) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1234)(56)(78)	$tr(K^2)(tr K)^2$	24 $\langle\langle 4_1 2_0 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2^2) & (3, 2, 1, 4) \\ (0^3, 1^2, 3) & (3, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1542)(36)(78)	$tr K \sum_{ackpq} K_{kp} \{ck aq\} \{qa pc\}$	96 $(\langle\langle 4_1 2_1 2_0 \rangle\rangle + \langle\langle 4_2 2_1 2_0 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2^2) & (2, 1, 1, 4) \\ (0^5, 4) & (2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1324)(56)(78)	$(tr K)^2 \sum_{acik} \{ia kc\} \{ci ak\}$	12 $\langle\langle 4_2 2_0 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2^2) & (3, 2, 1, 4) \\ (0^3, 2^3) & (5, 8) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1325)(46)(78)	$tr K \sum_{acikpq} \{ak cq\} \{qc pi\} \{ia kp\}$	96 $\langle\langle 4_2 2_1 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2, 2) & (2, 2, 1, 4) \\ (0^4, 2^2) & (8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(134)(256)(78)	$tr K \sum_{aikp} K_{ai} \{ai kp\} K_{kp}$	96 $\langle\langle 3_1 3_1 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2, 2) & (3, 3, 1, 4) \\ (0^3, 2^3) & (6^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(153)(264)(78)	$tr K \sum_{acikpq} \{ck ai\} \{ip kq\} \{qc pa\}$	16 $(\langle\langle 3_1 3_1 2_0 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 3_2 2_0 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2, 2) & (3, 3, 1, 4) \\ (0^3, 2^3) & (7^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(153)(246)(78)	$tr K \sum_{acikpq} \{ip kc\} \{cq ai\} \{pa qk\}$	32 $\langle\langle 3_1 3_2 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^4) & (1, 1, 1, 1, 4) \\ (0^6) & (0) \end{array} \right\} \right\rangle$	(12)(34)(56)(78)	$(tr K)^4$	$\langle\langle 2_0 2_0 2_0 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^4) & (2, 2, 1, 1, 4) \\ (0^5, 4) & (1) \end{array} \right\} \right\rangle$	(13)(24)(56)(78)	$(tr K)^2 \sum_{acik} \{ia kc\} \{ck ai\}$	12 $\langle\langle 2_1 2_1 2_0 2_0 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^4) & (2, 2, 2, 1, 4) \\ (0^3, 2^3) & (5^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(13)(25)(46)(78)	$tr K \sum_{acikpq} \{ia kp\} \{pk qc\} \{cq ai\}$	32 $\langle\langle 2_1 2_1 2_1 2_0 \rangle\rangle$

$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (4) & (4) \\ (0^2, 1^4) & (9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(1736)	$tr(J^4)$	$16(\langle\langle 4_1 \rangle\rangle + \langle\langle 4_3 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 4_2 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (5) & (4) \\ (0^2, 1^4) & (9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(17365)	$tr(KJ^3)$	$64(\langle\langle 5_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 5_2 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (5) & (4) \\ (0^2, 1^3, 2) & (8, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(18375)	$\sum_{psra} J_{ps}^2 \{rp sa\} J_{ra}$	$192(\langle\langle 5_2 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (4) \\ (0^2, 1^4)_\alpha & (9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(173462)	$tr(JKJK)$	$32(\langle\langle 6_1 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 6_2 \rangle\rangle + \langle\langle 6_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (4) \\ (0^2, 1^4)_\beta & (9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(123457)	$tr(KKJJ)$	$64(\langle\langle 6_1 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 6_2 \rangle\rangle + \langle\langle 6_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (4) \\ (0^2, 1^3, 2) & (8, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(184632)	$\sum_{akcq} (KJ)_{kc} \{ak cq\} J_{qa}$	$384(\langle\langle 6_2 \rangle\rangle + \langle\langle 6_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (4) \\ (0^2, 1^3, 2) & (7, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(173582)	$\sum_{rkas} K_{rk} \{ra sk\} J_{as}^2$	$192(\langle\langle 6_2 \rangle\rangle + \langle\langle 6_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (4) \\ (0^2, 1^3, 3) & (4, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(275463)	$\sum_{akcqp} J_{kp}^2 \{ak cq\} \{pc qa\}$	$64(\langle\langle 6_2 \rangle\rangle + \langle\langle 6_4 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 6_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (4) \\ (0, 1^4, 2) & (6, 9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(264853)	$\sum_{acqps} J_{sp} \{qc pa\} \{ak cs\} J_{kq}$	$64(\langle\langle 6_2 \rangle\rangle + \langle\langle 6_4 \rangle\rangle + \langle\langle 6_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (4) \\ (0, 1^4, 2) & (8, 9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(176384)	$\sum_{aqstcr} J_{aq} \{sa ic\} \{cs qr\} J_{tr}$	$64(\langle\langle 6_2 \rangle\rangle + \langle\langle 6_4 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 6_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (6) & (4) \\ (0^3, 2^3) & (7, 8^2) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(132586)	$\sum_{akipsq} J_{ak} \{ia kp\} \{ps qi\} J_{sq}$	$192 \langle\langle 6_3 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (7) & (4) \\ (0^2, 1^4) & (9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(1876542)	$tr(JK^3)$	$64(\langle\langle 7_1 \rangle\rangle + \langle\langle 7_3 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 7_2 \rangle\rangle)$

$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (7) & (4) \\ (0^2, 1^3, 2) & (7, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(2654873)	$\sum_{kcas} (JK)_{kc} \{ak cs\} K_{as}$	$384(\langle\langle 7_2 \rangle\rangle + \langle\langle 7_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (7) & (4) \\ (0^2, 1^3, 2) & (8, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(2378564)	$\sum_{akrc} J_{ak} \{ar ck\} K_{rc}^2$	$192(\langle\langle 7_2 \rangle\rangle + \langle\langle 7_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (7) & (4) \\ (0^2, 1^3, 3) & (4, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(2768543)	$\sum_{crpqs} (KJ)_{cr} \{pc qs\} \{sp rq\}$	$128(\langle\langle 7_2 \rangle\rangle + \langle\langle 7_4 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 7_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (7) & (4) \\ (0, 1^4, 2) & (6, 9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(2548763)	$\sum_{kpasq} J_{kp} \{ka sc\} \{cp aq\} K_{sq}$	$128(\langle\langle 7_2 \rangle\rangle + \langle\langle 7_4 \rangle\rangle + \langle\langle 7_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (7) & (4) \\ (0, 1^4, 2) & (8, 9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(1273854)	$\sum_{ircsap} K_{ir} \{ic sa\} \{ar ps\} J_{cp}$	$128(\langle\langle 7_2 \rangle\rangle + \langle\langle 7_4 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 7_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (7) & (4) \\ (0^3, 2^3) & (7^2, 8) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(1285367)	$\sum_{qarpsi} J_{qa} \{rq ap\} \{ps ir\} K_{si}$	$384 \langle\langle 7_3 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (7) & (4) \\ (0^2, 1^2, 2, 3) & (4, 8, 9^2) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(2476853)	$\sum_{kapsqr} J_{ka} \{ps qc\} \{ck ar\} \{rp sq\}$	$192(\langle\langle 7_3 \rangle\rangle + \langle\langle 7_4 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (7) & (4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (7, 8, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(1325476)	$\sum_{qrspak} J_{qr} \{qi pc\} \{cr ak\} \{kp ia\}$	$384(\langle\langle 7_3 \rangle\rangle + \langle\langle 7_4 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (7) & (4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (8^2, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(1327485)	$\sum_{pkra cs} J_{pi} \{kr ia\} \{ak cs\} \{sp rc\}$	$192(\langle\langle 7_3 \rangle\rangle + \langle\langle 7_4 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (7) & (4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (6^2, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(1375486)	$\sum_{ascrpq} J_{ai} \{cs ar\} \{rp sq\} \{qi pc\}$	$64(\langle\langle 7_2 \rangle\rangle + \langle\langle 7_5 \rangle\rangle + 2 \langle\langle 7_3 \rangle\rangle + 2 \langle\langle 7_4 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (0^2, 1^4) & (9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(18765432)	$tr(K^4)$	$16(\langle\langle 8_1 \rangle\rangle + \langle\langle 8_3 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 8_2 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (0^2, 1^3, 2) & (7, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(12765843)	$\sum_{qsrc} K_{qs} \{qr cs\} K_{rc}^2$	$192(\langle\langle 8_2 \rangle\rangle + \langle\langle 8_3 \rangle\rangle)$

$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (0^2, 1^3, 3) & (4, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(12785463)	$\sum_{ipacq} K_{ip}^2 \{ai cq\} \{qa pc\}$	$64(\langle\langle 8_2 \rangle\rangle + \langle\langle 8_4 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 8_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (0, 1^4, 2) & (6, 9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(17543862)	$\sum_{cspkqr} K_{cs} \{cp kq\} \{qs pr\} K_{rk}$	$64(\langle\langle 8_2 \rangle\rangle + \langle\langle 8_4 \rangle\rangle + \langle\langle 8_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (0, 1^4, 2) & (8, 9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(17653842)	$\sum_{rkqsca} K_{rk} \{rq sc\} \{ck as\} K_{qa}$	$64(\langle\langle 8_2 \rangle\rangle + \langle\langle 8_4 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 8_3 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (0^3, 2^3) & (7^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(12357864)	$\sum_{aipcqr} K_{ai} \{pa ic\} \{cq rp\} K_{qr}$	$192 \langle\langle 8_3 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (0^2, 1^2, 2, 3) & (4, 7, 9^2) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(12376854)	$\sum_{iaqspcr} K_{ia} \{qs pc\} \{ci ar\} \{rq sp\}$	$192(\langle\langle 8_3 \rangle\rangle + \langle\langle 8_4 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (7, 8, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(12537684)	$\sum_{ipcrasq} K_{ip} \{ic ra\} \{ap sq\} \{qr cs\}$	$384(\langle\langle 8_3 \rangle\rangle + \langle\langle 8_4 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (8^2, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(12576384)	$\sum_{piqarsc} K_{pi} \{qa pr\} \{rq sc\} \{ci as\}$	$192(\langle\langle 8_3 \rangle\rangle + \langle\langle 8_4 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (6^2, 9^3) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(12375486)	$\sum_{iacpqsr} K_{ia} \{cp i q\} \{qs pr\} \{ra sc\}$	$64(\langle\langle 8_2 \rangle\rangle + \langle\langle 8_5 \rangle\rangle + 2 \langle\langle 8_3 \rangle\rangle + 2 \langle\langle 8_4 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (0^2, 2^4) & (7^2, 8^2) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(13258476)	$\sum_{aipkrscq} \{ai pk\} \{ka rc\} \{cs qr\} \{ps qi\}$	$192 \langle\langle 8_4 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (0^2, 2^4) & (6^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(13752486)	$\sum_{aicpkqsr} \{ai ck\} \{kp i q\} \{qs pr\} \{ra sc\}$	$8(\langle\langle 8_2 \rangle\rangle + \langle\langle 8_6 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 8_4 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (1^4, 2^2) & (6, 8, 9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(13764825)	$\sum_{arcskqpi} \{ar cs\} \{sk rq\} \{qc pi\} \{ia kp\}$	$128(\langle\langle 8_3 \rangle\rangle + \langle\langle 8_4 \rangle\rangle + \langle\langle 8_5 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{matrix} (8) & (4) \\ (1^4, 2^2) & (6, 7, 9^4) \end{matrix} \right\} \right\rangle$	(13725486)	$\sum_{rascpiq} \{ra sc\} \{cp i q\} \{qs kr\} \{ai pk\}$	$64(\langle\langle 8_3 \rangle\rangle + \langle\langle 8_4 \rangle\rangle + \langle\langle 8_5 \rangle\rangle)$

$\left\langle \left\{ \begin{array}{c} (8) \\ (1^4, 2^2) \end{array} \right\} \begin{array}{c} (4) \\ (8^2, 9^4) \end{array} \right\rangle$	(13254768)	$\sum_{a_1 p k r c s q} \{a_i p k\} \{k a r c\} \{c p s q\} \{q r i s\}$	$64 \langle \langle 8_3 \rangle \rangle + \langle \langle 8_5 \rangle \rangle + 4 \langle \langle 8_4 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{c} (8) \\ (1^4, 2^2) \end{array} \right\} \begin{array}{c} (4) \\ (7^2, 9^4) \end{array} \right\rangle$	(13764258)	$\sum_{a c_1 k p q r s} \{i a k p\} \{p s q c\} \{c k a r\} \{r q s i\}$	$16 \langle \langle 8_3 \rangle \rangle + \langle \langle 8_5 \rangle \rangle + 4 \langle \langle 8_4 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{c} (8) \\ (0^2, 1^2, 3^2) \end{array} \right\} \begin{array}{c} (4) \\ (4^2, 9^2) \end{array} \right\rangle$	(13247685)	$\sum_{a c_1 k p q r s} \{k a r c\} \{c k a i\} \{i p s q\} \{q r p s\}$	$32 \langle \langle 8_3 \rangle \rangle + \langle \langle 8_5 \rangle \rangle + 4 \langle \langle 8_4 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{c} (2^2) \\ (0^4, 2^2) \end{array} \right\} \begin{array}{c} (2, 2, 4) \\ (5^2) \end{array} \right\rangle$	(13)(57)	$tr(J^2)tr(J^2)$	$48 \langle \langle 2_1 2_1 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{c} (3, 2) \\ (0^4, 2^2) \end{array} \right\} \begin{array}{c} (2, 2, 4) \\ (5, 8) \end{array} \right\rangle$	(152)(48)	$tr(JK)tr(J^2)$	$192 \langle \langle 3_1 2_1 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{c} (3, 2) \\ (0^2, 1^3, 2) \end{array} \right\} \begin{array}{c} (3, 2, 4) \\ (5, 9^3) \end{array} \right\rangle$	(153)(47)	$\sum_{i a c r} J_{i a}^2 \{i a r c\} J_{r c}$	$192 (\langle \langle 3_1 2_1 \rangle \rangle + \langle \langle 3_2 2_1 \rangle \rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{c} (4, 2) \\ (0^4, 2^2) \end{array} \right\} \begin{array}{c} (2, 2, 4) \\ (5, 7) \end{array} \right\rangle$	(1652)(37)	$tr(K^2)tr(J^2)$	$96 \langle \langle 4_1 2_1 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{c} (4, 2) \\ (0^2, 1^3, 2) \end{array} \right\} \begin{array}{c} (3, 2, 4) \\ (5, 9^3) \end{array} \right\rangle$	(1246)(58)	$\sum_{c p q s} (KJ)_{q c} \{q c p s\} J_{p s}$	$384 (\langle \langle 4_1 2_1 \rangle \rangle + \langle \langle 4_2 2_1 \rangle \rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{c} (4, 2) \\ (0^2, 1^3, 3) \end{array} \right\} \begin{array}{c} (4, 2, 4) \\ (3, 9^3) \end{array} \right\rangle$	(2763)(58)	$\sum_{a p q r s} J_{a r}^2 \{s p a q\} \{q r p s\}$	$64 \langle \langle 4_1 2_1 \rangle \rangle + \langle \langle 4_3 2_1 \rangle \rangle + 4 \langle \langle 4_2 2_1 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{c} (4, 2) \\ (0, 1^4, 2) \end{array} \right\} \begin{array}{c} (4, 2, 4) \\ (5, 9^4) \end{array} \right\rangle$	(2853)(16)	$\sum_{a_1 k p q s} J_{k a} \{s k q i\} \{i q a p\} J_{s p}$	$32 \langle \langle 4_1 2_1 \rangle \rangle + \langle \langle 4_3 2_1 \rangle \rangle + 4 \langle \langle 4_2 2_1 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{c} (4, 2) \\ (0^3, 2^3) \end{array} \right\} \begin{array}{c} (3, 2, 4) \\ (5, 8^2) \end{array} \right\rangle$	(1536)(48)	$\sum_{a c_1 p q s} J_{c s} \{c s a q\} \{q i p a\} J_{i p}$	$384 \langle \langle 4_2 2_1 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{c} (4, 2) \\ (0^4, 2, 4) \end{array} \right\} \begin{array}{c} (2, 2, 4) \\ (2, 5) \end{array} \right\rangle$	(1324)(57)	$tr(J^2) \sum_{a c_1 k} \{i a k c\} \{c i a k\}$	$48 \langle \langle 4_2 2_1 \rangle \rangle$

$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 2) & (3, 2, 4) \\ (0^2, 1^3, 2) & (5, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(16432)(58)	$\sum_{cpqs} K_{qc}^2 \{qc ps\} J_{ps}$	$192(\langle\langle 5_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_2 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 2) & (4, 2, 4) \\ (0^2, 1^3, 3) & (3, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(27643)(58)	$\sum_{cpqrs} (JK)_{cr} \{sp cq\} \{qr ps\}$	$128(\langle\langle 5_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 2_1 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 5_2 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 2) & (4, 2, 4) \\ (0, 1^4, 2) & (5, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(27653)(48)	$\sum_{ackqrs} J_{kr} \{ak cs\} \{sc rq\} K_{aq}$	$64(\langle\langle 5_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 2_1 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 5_2 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 2) & (3, 2, 4) \\ (0^3, 2^3) & (5, 7, 8) \end{array} \right\} \right\rangle$	(38674)(25)	$\sum_{ckpqrs} J_{pk} \{pk qr\} \{rc sq\} K_{cs}$	$384 \langle\langle 5_2 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 2) & (3, 2, 4) \\ (0^2, 1^2, 2, 3) & (3, 8, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(15264)(37)	$\sum_{ackpqr} J_{ar} \{kq ip\} \{pk qc\} \{ci ar\}$	$192(\langle\langle 5_2 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 2) & (4, 2, 4) \\ (0^2, 1^2, 2, 3) & (3, 8, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(23764)(58)	$\sum_{ackpqr} J_{ka} \{ps qc\} \{ck ar\} \{rq sp\}$	$192(\langle\langle 5_2 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 2) & (4, 2, 4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (5, 8, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(25473)(68)	$\sum_{ackpqr} J_{kp} \{ak cr\} \{ra sq\} \{qs pc\}$	$384(\langle\langle 5_2 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (4, 2, 4) \\ (0^2, 1^3, 3) & (3, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(127643)(58)	$\sum_{cpqrs} K_{cr}^2 \{qc ps\} \{sp rq\}$	$64(\langle\langle 6_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 6_3 2_1 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 6_2 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (4, 2, 4) \\ (0, 1^4, 2) & (5, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(127653)(48)	$\sum_{aciqrs} K_{ir} \{ai cs\} \{sc rq\} K_{aq}$	$32(\langle\langle 6_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 6_3 2_1 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 6_2 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (4, 2, 4) \\ (0^2, 1^2, 2, 3) & (3, 7, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(123764)(58)	$\sum_{aciqrs} K_{ai} \{ps qr\} \{ra ic\} \{cq sp\}$	$192(\langle\langle 6_2 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 6_3 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (4, 2, 4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (5, 8, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(125473)(68)	$\sum_{aciqrs} K_{ip} \{ai cr\} \{ra sq\} \{qs pc\}$	$384(\langle\langle 6_2 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 6_3 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (4, 2, 4) \\ (0^2, 2^4) & (5, 7, 8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(258476)(13)	$\sum_{ackpqr} \{rq sc\} \{cr ai\} \{ia kp\} \{ps qk\}$	$192 \langle\langle 6_3 2_1 \rangle\rangle$

$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (4, 2, 4) \\ (1^4, 2^2) & (5, 6, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(137648)(25)	$\sum_{ackpqr} \{rq s_i\}\{ia kp\}\{pk qc\}\{cs ar\}$	$64(\langle\langle 6_2 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 6_3 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 6_4 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (4, 2, 4) \\ (1^4, 2^2) & (5, 8, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(152763)(48)	$\sum_{ackpqr} \{ia sc\}\{cs qr\}\{rk pi\}\{kp qa\}$	$64(\langle\langle 6_2 2_1 \rangle\rangle + 4\langle\langle 6_3 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 6_4 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (6, 2) & (4, 2, 4) \\ (0^2, 1^2, 3^2) & (3, 4, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(275864)(13)	$\sum_{ackpqr} \{sq rp\}\{ps qc\}\{ck ai\}\{ia kr\}$	$64(\langle\langle 6_2 2_1 \rangle\rangle + 4\langle\langle 6_3 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 6_4 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2) & (2, 2, 4) \\ (0^4, 2^2) & (8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(152)(374)	$(tr(KJ))^2$	$192\langle\langle 3_1 3_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2) & (2, 3, 4) \\ (0^2, 1^3, 2) & (8, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(132)(486)	$\sum_{ack_s} K_{ak}\{ak cs\}J_{cs}^2$	$192(\langle\langle 3_1 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_1 3_2 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2) & (3, 3, 4) \\ (0, 1^4, 2) & (6, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(476)(253)	$\sum_{ackpqr} J_{kp}\{ka rc\}\{cq ap\}J_{rq}$	$64(\langle\langle 3_1 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 3_2 \rangle\rangle + \langle\langle 3_1 3_2 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2) & (3, 3, 4) \\ (0, 1^4, 2) & (7, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(485)(273)	$\sum_{ackprs} J_{kr}\{ak cs\}\{sp kr\}J_{cp}$	$32(\langle\langle 3_1 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 3_2 \rangle\rangle + 4\langle\langle 3_1 3_2 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 3) & (2, 2, 4) \\ (0^4, 2^2) & (7, 8) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1652)(374)	$tr(K^2)tr(KJ)$	$192\langle\langle 4_1 3_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 3) & (3, 2, 4) \\ (0^2, 1^3, 2) & (8, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1642)(378)	$\sum_{ackr} (KJ)_{ck}\{ck ar\}K_{ar}$	$384(\langle\langle 4_1 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 4_2 3_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 3) & (3, 3, 4) \\ (0, 1^4, 2) & (6, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1642)(385)	$\sum_{ackpqs} K_{kq}\{sa kc\}\{cq ap\}J_{sp}$	$64(2\langle\langle 4_1 3_1 \rangle\rangle + 2\langle\langle 4_2 3_2 \rangle\rangle + \langle\langle 4_1 3_2 \rangle\rangle + \langle\langle 4_2 3_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 3) & (3, 3, 4) \\ (0, 1^4, 2) & (7, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(4865)(273)	$\sum_{ackqrs} J_{kr}\{ak cs\}\{sq ra\}K_{cq}$	$64(\langle\langle 4_1 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 4_2 3_2 \rangle\rangle + 2\langle\langle 4_1 3_2 \rangle\rangle + 2\langle\langle 4_2 3_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 3) & (4, 3, 4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (7^2, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1376)(254)	$\sum_{ackpqr} J_{rq}\{ia kp\}\{pc qi\}\{ar ck\}$	$64(2\langle\langle 4_2 3_1 \rangle\rangle + 2\langle\langle 4_2 3_2 \rangle\rangle + \langle\langle 4_1 3_2 \rangle\rangle + \langle\langle 4_3 3_1 \rangle\rangle)$

$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 3) & (3, 2, 4) \\ (0^3, 2^3) & (8^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1425)(387)	$\sum_{acikpr} J_{ip}\{ci pk\}\{kc ra\}K_{ra}$	384 $\langle\langle 4_2 3_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 3) & (3, 3, 4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (8^2, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1425)(386)	$\sum_{acikpqs} J_{sq}\{ic kp\}\{pi qa\}\{as ck\}$	192 $\langle\langle 4_2 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 4_2 3_2 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 3) & (4, 3, 4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (6^2, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1754)(286)	$\sum_{cikpqs} J_{ic}\{ir ks\}\{sq rp\}\{pc qk\}$	64 $\langle\langle 4_1 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 4_3 3_2 \rangle\rangle$ + 2 $\langle\langle 4_2 3_1 \rangle\rangle + 2 \langle\langle 4_2 3_2 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 3) & (2, 2, 4) \\ (0^4, 2, 4) & (2, 8) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1324)(576)	$tr(KJ) \sum_{ack} \{ia kc\}\{ci ak\}$	96 $\langle\langle 4_2 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 3) & (3, 2, 4) \\ (0^2, 1^3, 2) & (8, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(16532)(478)	$\sum_{ackr} K_{ak}^2 \{ak cr\}K_{cr}$	192 $\langle\langle 5_1 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_2 3_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 3) & (3, 2, 4) \\ (0^3, 2^3) & (7, 8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(16352)(478)	$\sum_{ackr} K_{rc} \{rc pa\}\{aq kp\}K_{qk}$	384 $\langle\langle 5_2 3_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 3) & (3, 2, 4) \\ (0^2, 1^2, 2, 3) & (4, 8, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(14263)(578)	$\sum_{ackr} K_{pr} \{pr qa\}\{ai ck\}\{qk ic\}$	192 $\langle\langle 5_2 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 3_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 3) & (4, 3, 4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (6^2, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(17642)(385)	$\sum_{ackpqs} K_{kr} \{kc sa\}\{ap cq\}\{qr ps\}$	64 $\langle\langle 5_1 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 3_2 \rangle\rangle$ + 2 $\langle\langle 5_2 3_1 \rangle\rangle + 2 \langle\langle 5_2 3_2 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 3) & (4, 3, 4) \\ (1^4, 2^2) & (6, 8, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(13275)(486)	$\sum_{acikpqs} \{sq rp\}\{pi qc\}\{cs ak\}\{kr ia\}$	64 $\langle\langle 5_3 3_1 \rangle\rangle + 2 \langle\langle 5_3 3_2 \rangle\rangle$ + 2 $\langle\langle 5_2 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_2 3_2 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 3) & (4, 3, 4) \\ (1^4, 2^2) & (7, 8, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(15273)(486)	$\sum_{acikpqs} \{cs ia\}\{ar sq\}\{qc kp\}\{pi rk\}$	64 $2 \langle\langle 5_3 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_3 3_2 \rangle\rangle$ + $\langle\langle 5_2 3_1 \rangle\rangle + 2 \langle\langle 5_2 3_2 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (5, 3) & (4, 3, 4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (7^2, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(12583)(476)	$\sum_{acikpqs} K_{pi} \{ps cq\}\{qr sa\}\{ai rc\}$	64 $\langle\langle 5_3 3_1 \rangle\rangle + \langle\langle 5_1 3_2 \rangle\rangle$ + 2 $\langle\langle 5_2 3_1 \rangle\rangle + 2 \langle\langle 5_2 3_2 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4^2) & (2, 2, 4) \\ (0^4, 2^2) & (7^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1234)(5678)	$(tr(K^2))^2$	48 $\langle\langle 4_1 4_1 \rangle\rangle$

$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} \binom{4^2}{(0, 1^4, 2)} & (3, 3, 4) \\ & (6, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(4786)(1253)	$\sum_{aci pqr} K_{ip} \{ia rc\} \{cq ap\} K_{r,q}$	$64 \langle \langle 4_1 4_1 \rangle \rangle + \langle \langle 4_2 4_2 \rangle \rangle + \langle \langle 4_2 4_1 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} \binom{4^2}{(0, 1^4, 2)} & (3, 3, 4) \\ & (7, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(4865)(1273)	$\sum_{aci pqr} K_{ir} \{ia cs\} \{sq ar\} K_{c,q}$	$32 \langle \langle 4_1 4_1 \rangle \rangle + \langle \langle 4_2 4_2 \rangle \rangle + 4 \langle \langle 4_2 4_1 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} \binom{4^2}{(0, 1^3, 2^2)} & (3, 3, 4) \\ & (8^2, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1325)(4786)	$\sum_{aci k pqr} K_{r,q} \{ai pk\} \{ka rc\} \{cq ip\}$	$192 \langle \langle 4_2 4_1 \rangle \rangle + \langle \langle 4_2 4_2 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} \binom{4^2}{(0^4, 2, 4)} & (2, 2, 4) \\ & (2, 7) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1234)(5768)	$tr(K^2) \sum_{pqr s} \{pr qs\} \{sp rq\}$	$48 \langle \langle 4_2 4_1 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} \binom{4^2}{(0^4, 4^2)} & (2, 2, 4) \\ & (2^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1324)(5768)	$\sum_{aci k pqr} K_{r,q} \{ai pk\} \{ka rc\} \{cq ip\}$	$12 \langle \langle 4_2 4_2 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} \binom{4^2}{(0^2, 2^4)} & (3, 3, 4) \\ & (8^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1536)(2748)	$\sum_{aci k pqr s} \{rk pi\} \{iq pa\} \{aq cs\} \{sk rc\}$	$96 \langle \langle 4_2 4_2 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} \binom{4^2}{(0^2, 2^4)} & (4, 4, 4) \\ & (7^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(2584)(1376)	$\sum_{aci k pqr s} \{ia pk\} \{kc ar\} \{rq cs\} \{sp qi\}$	$16 \langle \langle 4_1 4_3 \rangle \rangle + 2 \langle \langle 4_2 4_2 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} \binom{4^2}{(0^2, 2^4)} & (4, 4, 4) \\ & (6^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1753)(2864)	$\sum_{aci k pqr s} \{qc pa\} \{ai ck\} \{ks ir\} \{rp sq\}$	$8 \langle \langle 4_1 4_1 \rangle \rangle + \langle \langle 4_3 4_3 \rangle \rangle + 4 \langle \langle 4_2 4_2 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} \binom{4^2}{(1^4, 2^2)} & (4, 4, 4) \\ & (6, 7, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1836)(2754)	$\sum_{aci k pqr s} \{iq cp\} \{pr as\} \{si rk\} \{kc qa\}$	$64 \langle \langle 4_2 4_1 \rangle \rangle + \langle \langle 4_2 4_3 \rangle \rangle + \langle \langle 4_2 4_2 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} \binom{2^3}{(0^3, 2^3)} & (2, 2, 2, 4) \\ & (5^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(67)(45)(23)	$\sum_{ack pqr} J_{ka} \{ka pc\} \{cp rq\} J_{r,q}$	$192 \langle \langle 2_1 2_1 2_1 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} \binom{2^3}{(0^4, 2, 4)} & (2, 2, 2, 4) \\ & (1, 5) \end{array} \right\} \right\rangle$	(68)(57)(23)	$tr(J^2) \sum_{pqr s} \{pr qs\}^2$	$48 \langle \langle 2_1 2_1 2_1 \rangle \rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} \binom{2^3}{(0^3, 2^3)} & (2, 2, 2, 4) \\ & (5^2, 8) \end{array} \right\} \right\rangle$	(678)(45)(23)	$\sum_{ack pqr} J_{ak} \{ak cp\} \{pc qr\} K_{qr}$	$384 \langle \langle 3_1 2_1 2_1 \rangle \rangle$

$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3, 2^2) & (3, 2, 2, 4) \\ (0^2, 1^2, 2, 3) & (3, 5, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(475)(23)(68)	$\sum_{ackpqr s} J_{ka} \{ka rc\} \{cp sq\} \{qs pr\}$	$192(\langle\langle 3_1 2_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 2_1 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3, 2^2) & (3, 2, 2, 4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (5^2, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(253)(68)(47)	$\sum_{ackpqr s} J_{kp} \{ka rc\} \{cr qs\} \{sq ap\}$	$192(\langle\langle 3_1 2_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 2_1 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3, 2^2) & (2, 2, 2, 4) \\ (0^4, 2, 4) & (1, 8) \end{array} \right\} \right\rangle$	(234)(68)(57)	$tr(JK) \sum_{pqr s} \{pr qs\}^2$	$96 \langle\langle 3_1 2_1 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2^2) & (3, 2, 2, 4) \\ (0, 1^3, 2^2) & (5^2, 9^3) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1542)(37)(68)	$\sum_{ackpqr s} K_{kp} \{ck ar\} \{ra sq\} \{qs pc\}$	$192(\langle\langle 4_1 2_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 4_2 2_1 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2^2) & (2, 2, 2, 4) \\ (0^4, 2, 4) & (1, 7) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1234)(57)(68)	$tr(K^2) \sum_{pqr s} \{pr qs\}^2$	$48 \langle\langle 4_1 2_1 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2^2) & (2, 2, 2, 4) \\ (0^4, 4^2) & (1, 2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1324)(57)(68)	$\sum_{ackpqr s} \{ia kc\} \{ci ak\} \{pr qs\}^2$	$24 \langle\langle 4_2 2_1 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2^2) & (3, 2, 2, 4) \\ (0^2, 2^4) & (5^2, 8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(1536)(27)(48)	$\sum_{ackpqr s} \{ip kr\} \{rk sc\} \{cs aq\} \{qi pa\}$	$192 \langle\langle 4_2 2_1 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2^2) & (4, 2, 2, 4) \\ (1^4, 2^2) & (5^2, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(2763)(15)(48)	$\sum_{ackpqr s} \{qa pi\} \{ip kr\} \{rq sc\} \{cs ak\}$	$16(\langle\langle 4_1 2_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 4_3 2_1 2_1 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 4_2 2_1 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (4, 2^2) & (4, 2, 2, 4) \\ (0^2, 1^2, 3^2) & (3^2, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(2754)(13)(68)	$\sum_{ackpqr s} \{ia kr\} \{rp sq\} \{qs pc\} \{ck ai\}$	$32(\langle\langle 4_1 2_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 4_3 2_1 2_1 \rangle\rangle + 4 \langle\langle 4_2 2_1 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2, 2) & (2, 2, 2, 4) \\ (0^3, 2^3) & (5, 8^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(134)(578)(26)	$\sum_{ackpqr} K_{ia} \{ia kq\} \{qk pr\} K_{pr}$	$192 \langle\langle 3_1 3_1 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2, 2) & (3, 2, 2, 4) \\ (0^2, 1^2, 2, 3) & (3, 8, 9^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(153)(478)(26)	$\sum_{ackpqr} K_{rc} \{rc ia\} \{ap qk\} \{kq pi\}$	$192(\langle\langle 3_1 3_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 3_1 2_1 \rangle\rangle)$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2, 2) & (3, 3, 2, 4) \\ (1^4, 2^2) & (5, 6, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(486)(275)(13)	$\sum_{ackpqr s} \{rp sq\} \{qc pk\} \{kr ia\} \{ai cs\}$	$64(\langle\langle 3_1 3_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 3_2 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 3_1 2_1 \rangle\rangle)$

$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (3^2, 2) & (3, 3, 2, 4) \\ (1^4, 2^2) & (5, 7, 9^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(276)(153)(48)	$\sum_{a c i k p q r s} \{qk ap\}\{pi kr\}\{rq sc\}\{cs ia\}$	$32\langle\langle 3_1 3_1 2_1 \rangle\rangle + \langle\langle 3_2 3_2 2_1 \rangle\rangle + 4\langle\langle 3_2 3_1 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^4) & (2, 2, 2, 2, 4) \\ (0^4, 4^2) & (1^2) \end{array} \right\} \right\rangle$	(13)(24)(57)(68)	$\sum_{a c i k p q r s} \{ia kc\}^2\{pr qs\}^2$	$12\langle\langle 2_1 2_1 2_1 2_1 \rangle\rangle$
$\left\langle \left\{ \begin{array}{cc} (2^4) & (2, 2, 2, 2, 4) \\ (0^2, 2^4) & (5^4) \end{array} \right\} \right\rangle$	(13)(25)(47)(68)	$\sum_{a c i k p q r s} \{ia kp\}\{pk qs\}\{sq rc\}\{cr ai\}$	$48\langle\langle 2_1 2_1 2_1 2_1 \rangle\rangle$

ADAPTACION PERMUTACIONAL.
LIMITE ASINTOTICO DE ESPACIO
COMPLETO

(CAPITULO 4)

4.1.- INTRODUCCION

La reducción de un problema N-electrónico a uno bielectrónico efectivo, es una de las tareas más atractivas que podemos encontrar en teoría de átomos y moléculas. Sin embargo, también es una de las tareas que más resistencia opone a su resolución definitiva.

El problema de la reducción empieza a ser tratado muy tempranamente. Podemos citar, al respecto, los trabajos pioneros de Lowdin (1995), Coleman (1965), Kummer (1967), McWeeny (1970), etc; así como una revisión relativamente reciente (Erdahl and Smith Eds 1987) que nos ofrece una visión global de cómo es atacado el problema. A grandes rasgos, vemos que existe una importante línea de trabajo que intenta formular una teoría N-electrónica basada en el formalismo de las matrices de densidad y la aplicación del principio variacional. Asimismo, existe otra gran línea de trabajo inspirada de algún modo en la idea original de Bopp (1959) de usar Hamiltonianos reducidos de p-partículas ($p < N$) para describir el comportamiento del sistema N-electrónico. Dentro de esta segunda línea, merece ser destacada la teoría SRH (Hamiltonianos Reducidos con Adaptación de Spin) (Valdemoro 1985, Lain et al. 1988, Planelles et al. 1991). Haciendo uso de este formalismo, SRH, Karwowski y Bancewicz (1987) han encontrado fórmulas generales para los dos primeros momentos de la distribución espectral de un Hamiltoniano electrónico general expandido en un espacio FCI. Si bien nosotros, con objeto de poder encontrar una formulación general para cualquier momento, hemos tenido que abandonar este formalismo y desarrollar aspectos matemáticos concretos dentro de la teoría general de los operadores de densidad (ver capítulo 2); la idea de la reducción se hace continuamente patente en nuestros desarrollos. Notese, en particular y al respecto, como el Teorema 3 (ver sección 2.3.2) permite factorizar la expresión de $\text{Tr}(H^n)$ (y por tanto el n-ésimo momento) en unos pocos términos; conteniendo cada uno de ellos, y de forma independiente, las interacciones a que un par de electrones se encuentran sometidos (englobadas en los llamados factores de interacción) y los propagadores de tales interacciones al sistema N-electrónico (ver ecuación (3.19)).

También, entorno a este mismo aspecto, es especialmente llamativa la relación encontrada por Karwowski y Bancewicz (1987) entre el valor medio de la energía de un sistema N-electrónico acoplado a un spin S, determinada en un

espacio FCI construido sobre K funciones, $\bar{\mathcal{E}}(N,S)$, y los correspondientes momentos de un par efectivo singlete de electrones, $\bar{\mathcal{E}}(2,0)$, y de un par de electrones con acoplamiento triplete $\bar{\mathcal{E}}(2,1)$:

$$\bar{\mathcal{E}}(N,S) = a^+(N,S) \bar{\mathcal{E}}(2,0) + a^-(N,S) \bar{\mathcal{E}}(2,1) \quad (4.1)$$

siendo

$$a^\pm(N,S) = \frac{1}{2} \left[\epsilon^\pm \frac{1}{2} N \left(\frac{N}{2} \pm 1 \right) \mp S(S+1) \right] \quad (\epsilon^+ = 1 \text{ y } \epsilon^- = 3) \quad (4.2)$$

$$\bar{\mathcal{E}}(2,s) = \frac{1}{K(K+\delta)} \sum_{p,q}^K \left[\{pp|qq\} + \delta \{pq|qp\} \right] \quad (4.3)$$

$$(\delta = (-1)^s, s = 0,1)$$

y donde $\{pp|qq\}$ y $\{pq|qp\}$ son integrales bielectrónicas generalizadas definidas por la ecuación (1.56).

En la ecuación (4.1) vemos como el primer momento de un par singlete y de uno triplete (únicos acoplamientos posibles para dos electrones) contribuyen al primer momento del sistema N -electrónico ($\bar{\mathcal{E}}(N,S)$) en cada uno de sus posibles valores S de spin; de tal forma que la propagación se efectúa por medio de una sencilla función de N y S , $a^\pm(N,S)$, asociada al par efectivo singlete y triplete, respectivamente.

Una fórmula mucho más compleja es obtenida por Karwowski y Bancewicz para el segundo momento (ver Karwowski y Bancewicz 1987). Ahora bien, es interesante notar que la anterior fórmula para el segundo momento, da lugar a una expresión formalmente idéntica a la ecuación (4.1) cuando se impone la restricción de espacio completo ($K \gg S$, $K \gg N$). En efecto:

$$\mu_2(N,S,K \rightarrow \infty) = a^+ \mu_2(2,0,K \rightarrow \infty) + a^- \mu_2(2,1,K \rightarrow \infty) \quad (4.4)$$

Finalmente, un estudio preliminar que hemos realizado sobre los coeficientes de propagación (Rajadell et al.1993) arroja el interesante resultado de que, en general, los coeficientes de propagación escritos como funciones de S, N y K , presentan expresiones significativamente mas simples cuando usamos integrales bielectrónicas generalizadas adaptadas al grupo de permutaciones S_2 ;

es decir, cuando dichos coeficientes propagan las interacciones específicas de pares singletes y tripletes.

Este conjunto de consideraciones nos ha llevado a reformular los resultados del capítulo anterior en términos de integrales bielectrónicas generalizadas S_2 -adaptadas. Para alcanzar dicho propósito, estructuramos el presente capítulo de la siguiente forma:

- En primer lugar clasificaremos los factores de interacción S_2 -adaptados. Para ello, nos apoyaremos en una clasificación alternativa de los factores de interacción no-adaptados, basada en los diagramas de Hugenholtz.
- Seguidamente, y puesto que, como veremos, la adaptación a S_2 combina factores de interacción no-adaptados asociados al mismo diagrama de Hugenholtz, obtendremos los correspondientes coeficientes de propagación S_2 -adaptados mediante sencillos sistemas de ecuaciones lineales.
- En tercer lugar, desarrollaremos la evaluación de los coeficientes de propagación S_2 -adaptados como funciones polinómicas de N, S y K .
- Finalmente calcularemos los anteriores coeficientes de propagación en el límite de espacio completo; y demostraremos que la expresión encontrada por Karwowski y Bancewicz - ecuación (4.1) - para la propagación del primer y segundo momento de la distribución espectral del Hamiltoniano de un par efectivo de electrones acoplados (singlete y triplete) al momento del sistema global acoplado a un spin arbitrario S , es una formula universal para cualquier momento en el límite de espacio completo.

4.2.- NUEVO METODO DIAGRAMATICO PARA LA CLASIFICACION DE LOS FACTORES DE INTERACCION

En el capítulo 3 hemos desarrollado un método diagramático, basado en los diagramas de Goldstone, para la clasificación de los factores de interacción ($\langle\langle\hat{P}\rangle\rangle$). También hemos elaborado la traducción computacional de dicho método, para que resulte innecesario el tener que recurrir a la obtención de los diagramas de Goldstone con objeto de conseguir la mencionada clasificación.

En este apartado vamos a presentar un nuevo método diagramático, alternativo al anterior, que nos va a servir de "puente" para la clasificación de los factores de interacción S_2 -adaptados (los cuales serán definidos en el apartado siguiente). En este nuevo método diagramático, cada diagrama de Goldstone es reemplazado por su diagrama de Hugenholtz asociado (esqueleto + orientación) más un número binario. La idea fundamental reside en la posibilidad de "degenerar" cada uno de los vértices de un diagrama de Goldstone mediante colapso ó fusión de sus dos puntos; dando, de esta forma, vértices de Hugenholtz (vértices de un sólo punto). Por ejemplo:

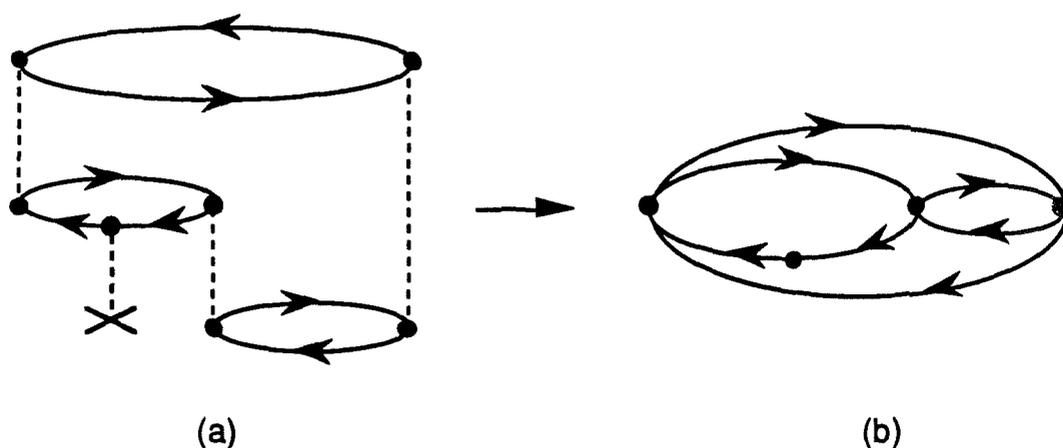


Figura 4.1

Una expansión "conveniente" del diagrama de Hugenholtz 4.1(b) permite reobtener el diagrama de Goldstone 4.1(a).

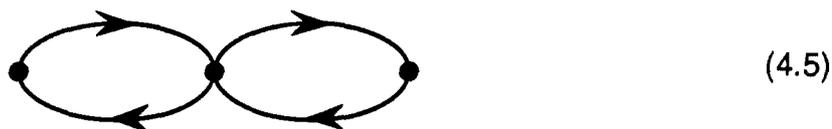
Puesto que distintos diagramas de Goldstone pueden conducir, mediante degeneración de vértices, a un mismo diagrama de Hugenholtz, un determinado diagrama de Hugenholtz representará, generalmente, más de un factor de

interacción. Los diagramas de Goldstone compatibles con un determinado diagrama de Hugenholtz, pueden obtenerse expansionando, de todas las formas posibles, dicho diagrama de Hugenholtz (Paldus y Cizek 1976, Paldus 1991). El procedimiento usado para ello es el siguiente:

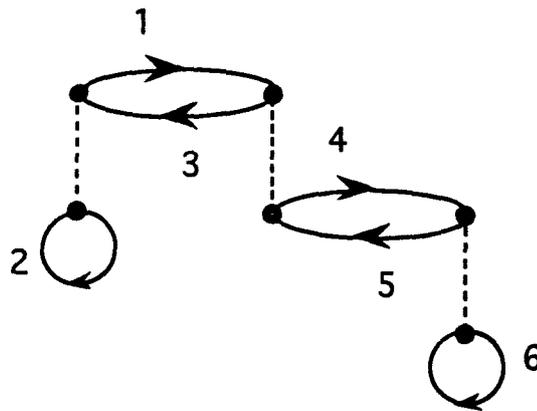
- En primer lugar dibujamos aquel diagrama de Goldstone que siendo compatible con el diagrama de Hugenholtz en cuestión, tenga el máximo número de ciclos.
- En segundo lugar, obtenemos distintos diagramas de Goldstone mediante intercambio de flechas salientes de un vértice, de un par de vértices,... , de los n vértices de que consta el diagrama. Finalmente, los diagramas repetidos (equivalentes) que pudieran ser generados son deshechados.

Nosotros, con objeto de facilitar la segunda etapa del procedimiento anterior, trabajamos de la siguiente forma:

Una vez hemos generado, a partir del diagrama de Hugenholtz, un diagrama de Goldstone de referencia (escogemos uno que tenga el mayor número posible de ciclos) asociamos a este último una permutación según el procedimiento expuesto en la sección 3.4.1. Si llamamos \hat{P} a la permutación asociada a un determinado diagrama de Goldstone de referencia, el intercambio de dos líneas salientes de un mismo vértice i conduce a un nuevo diagrama de Goldstone cuya permutación asociada será $\hat{Q} = \hat{P} (2i-1 \ 2i)$. Para ilustrar el procedimiento, vamos a generar todos los diagramas de Goldstone no equivalentes (por tanto, correspondientes a distintos factores de interacción) compatibles con el siguiente diagrama de Hugenholtz:



Comencemos dibujando el diagrama de Goldstone que, siendo compatible con el diagrama (4.5), presente el máximo número de ciclos. Tal diagrama (diagrama G de referencia) es, en este caso,



(4.6)

La permutación asociada será $\hat{P} = (1\ 3)(4\ 5)$.

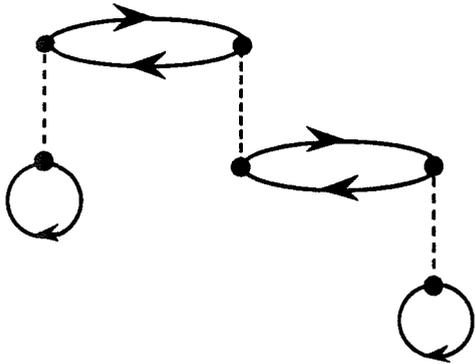
Los intercambios de flechas en 1, 2 ó 3 vértices se obtendrán multiplicando \hat{P} por cada una de las permutaciones del siguiente conjunto:

$$I = \{ (e), (12), (34), (56), (12)(34), (12)(56), (34)(56), (12)(34)(56) \}.$$

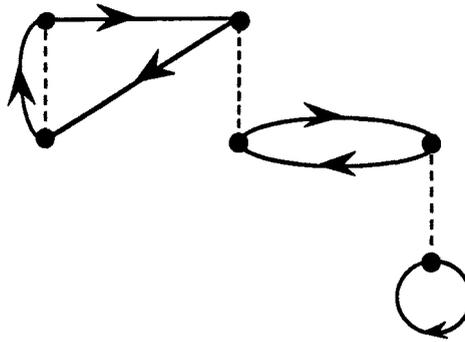
Las permutaciones \hat{Q} asociadas a los diagramas de Goldstone obtenidos mediante intercambios de flechas en 1, 2 ó 3 vértices vendrán dadas por $\hat{Q} = \hat{P} \hat{R}$, donde $\hat{R} \in I$. Dichas permutaciones \hat{Q} y los diagramas de Goldstone asociados vienen reflejados en la tabla siguiente:

$\hat{R} \in I$	$\hat{Q} = \hat{P} \hat{R}$	Diagrama G.
(e)	(13)(45)	diag.G. referencia
(12)	(123)(45)	diag.G.1
(34)	(1354)	diag.G.2
(56)	(456)(13)	diag.G.3
(12)(34)	(12354)	diag.G.4
(12)(56)	(123)(456)	diag.G.5
(34)(56)	(13564)	diag.G.6
(12)(34)(56)	(123564)	diag.G.7

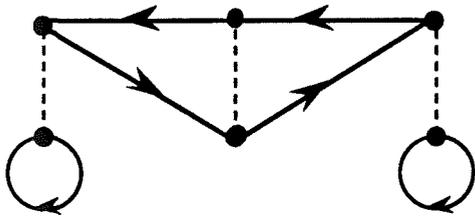
Los diagramas de Goldstone no equivalentes compatibles con el diagrama de Hugenholtz (4.5) resultan ser:



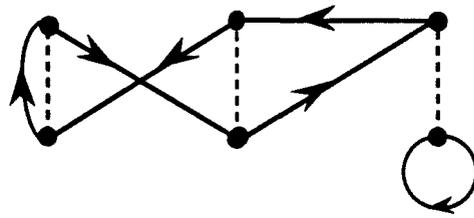
diag.G. referencia



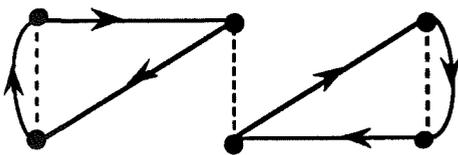
diag. G.1 = diag. G.3



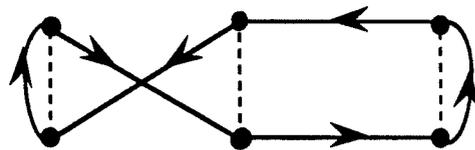
diag. G.2



diag. G.4 = diag. G.6



diag. G.5



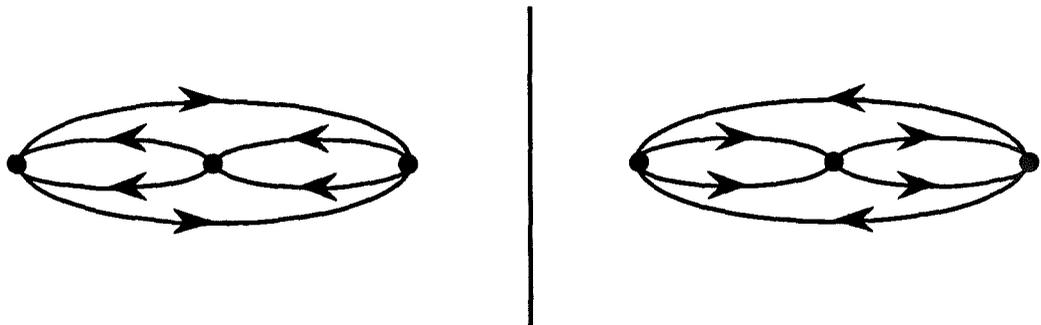
diag. G.7

El procedimiento expuesto para obtener los diagramas de Goldstone compatibles con un determinado diagrama de Hugenholtz, nos sugiere la posibilidad de etiquetar un diagrama de Goldstone mediante el diagrama de Hugenholtz asociado más un número binario que indique en qué vértices del diagrama de Goldstone de referencia (correspondiente al diagrama de Hugenholtz compatible con el diagrama de Goldstone dado) se han producido los intercambios de flechas. Por ejemplo, para diagramas de cuatro vértices, el número binario 101 (0101 \equiv 101) implica $\hat{Q} = \hat{P}(34)(78)$, donde \hat{P} es la permutación asociada al

diagrama de Goldstone de referencia y \hat{Q} representa la permutación asociada al diagrama de Goldstone obtenido a partir del diagrama de Goldstone de referencia intercambiando flechas salientes de los vértices según 101[†].

Anteriormente ya hemos mencionado que al obtener diagramas de Goldstone mediante expansiones de un diagrama de Hugenholtz, pueden aparecer repeticiones. Los diagramas repetidos deben ser eliminados en una etapa posterior. Este hecho puede apreciarse en el ejemplo anterior (en efecto, diag.G.3 \equiv diag.G.1 y diag.G.4 \equiv diag.G.6). La ocurrencia de estas repeticiones puede ser evitada si tenemos en cuenta algunas simetrías de los diagramas que provienen de ciertas simetrías que presentan los factores de interacción:

(i) Puesto que el producto de integrales es conmutativo, nosotros permitimos la permutación de los vértices de un diagrama. Con diagramas de Hugenholtz esta permutación de vértices puede conducir a un cambio global en la orientación de las líneas. En otras palabras, los diagramas de Hugenholtz que tengan el mismo esqueleto y orientación opuesta de todas las líneas son equivalentes. Dos diagramas que satisfagan el anterior requisito serán imágenes especulares uno del otro. Por ejemplo, los dos diagramas siguientes son equivalentes



(ii) Esta misma propiedad conmutativa del producto de integrales, hace que algunos números binarios correspondan a diagramas de Goldstone equivalentes. Una inspección del diagrama De Goldstone de referencia, permitirá decidir (por razones de simetría) en qué vértices resultan equivalentes intercambiar flechas salientes; y, por tanto, qué números binarios deben ser descartados. Como ejemplo

[†] Si el número binario tiene menos dígitos que vértices tiene el correspondiente diagrama; para saber en qué vértices se han producido intercambios de flechas, solo tenemos que añadir a la izquierda del número binario, tantos ceros como: vértices - dígitos. Por ejemplo, en un diagrama de cinco vértices 101 equivale a 00101 y, por tanto, únicamente en los vértices 3 y 5, del diagrama de Goldstone de referencia, se han producido intercambios de flechas.