FUNCIONES DE UN SOLO DETERMINANTE PROYECTADAS Y MATRICES DE DENSIDAD

POR

A. HARDISSON
Departamento de Física. Facultad de Ciencias
Universidad de La Laguna

En este trabajo se explica con detalle el planteamiento y solución del problema de las funciones de un solo determinante proyectadas en relación con las matrices de densidad. Sirve, pues, como introducción al trabajo de Hardisson y Harriman, 1967, que, debido a la brevedad de la publicación, no es lo suficientemente explícito en el fundamento ni en el desarrollo del tema.

Funciones de un solo determinante proyectadas

En el caso más general, una función de un solo determinante de N electrones puede escribirse como función de N spin-orbitales de un electrón:

$$\Psi(x_i) = \Phi^+(\boldsymbol{r}_i)\alpha(\zeta_i) + \Phi^-(\boldsymbol{r}_i)\beta(\zeta_i). \tag{1}$$

Si cada uno de estos spin-orbitales se restringe a tener un spin puro, entonces resulta el método de diferentes orbitales para diferentes spines: DODS, en el que el determinante se escribe:

$$\begin{aligned} T_0 &= (N)^{-\frac{1}{2}} \det \{ a_1(\boldsymbol{r}_1)\alpha(\zeta_1) \ldots a_\mu(\boldsymbol{r}_\mu)\alpha(\zeta_\mu) b_1(\boldsymbol{r}_{\mu+1})\beta(\zeta_{\mu+1}) \ldots b_\nu(\boldsymbol{r}_N)\beta(\zeta_N) \} \\ &= \mathcal{A}\Phi[\alpha^\mu|\beta^\nu] \end{aligned} \tag{2}$$

con $\mu+\nu=N$, $\Phi=a_1 \ldots a_\mu$, $b_1 \ldots b_\nu$, $\mathcal{A}$ es el operador antisimetrizador y $[\alpha^\mu|\beta^\nu]$ es el producto de μ factores α seguido de ν factores β. El determinante T_0 es evidentemente una función propia de S_z, con valor propio $\frac{1}{2}(\mu-\nu)$, pero, en general, no es una función propia de S^2. La aplicación de un operador de proyección para obtener un estado de spin puro da:

$$\Psi = \mathcal{O}_s T_0 = \sum_{k=0}^{\nu} C_k(s, m, n) T_k, \tag{3}$$

en donde los $C_k(s, m, n)$ forman un conjunto de coeficientes conocidos para todos los valores de s, m y $n=\frac{1}{2}N$ y T_k es una suma de $\binom{\mu}{k}\binom{\nu}{k}$ determinantes:

$$T_k = \mathcal{A}\Phi[\alpha^{\mu-k}\beta^k|\alpha^k\beta^{\nu-k}] \tag{4}$$

representando el símbolo $[\alpha^{\mu-k}\beta^k|$ la suma de todos los productos de μ factores que tienen $\mu-k$ spines α y k spines β, como, por ejemplo:

$$[\alpha^{3-1}\beta^1| = \alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha,$$

definiéndose $|\alpha^k\beta^{\nu-k}]$ de forma semejante. Los diferentes términos en cada suma pueden ser considerados en un orden definido, en cuyo caso:

$$T_k = \sum_{l=1}^{\binom{\mu}{k}} \sum_{l'=1}^{\binom{\nu}{k}} T_{kll'}, \tag{5}$$

donde $T_{kll'}$ es un determinante cuya función de spin es el producto del término l en $[\alpha^{\mu-k}\beta^k|$ por el término l' en $|\alpha^k\beta^{\nu-k}]$.

En Φ se escogen las funciones espaciales de un electrón de acuerdo con el teorema del apareamiento, de forma que satisfagan las condiciones de ortogonalidad:

$$\begin{gathered} \int a_i^*(\mathbf{r})a_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int b_i^*(\mathbf{r})b_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij} \\ \int a_i^*(\mathbf{r})b_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = d_i\delta_{ij}; \qquad 0 \leqslant d_i \leqslant 1. \end{gathered} \tag{6}$$

Operadores

Una vez fijada la función de onda, Ψ, (3), es necesario definir el operador. La forma más general de un operador de uno y dos electrones, que es el más usado en Química Cuántica, es la que sigue:

$$\begin{aligned} \Omega &= \sum_i \Omega_i + \sum_{i<j} \Omega_{ij} \\ &= \sum_i \{ f_i^0 + f_i^z s_{iz} + f_i^+ s_{i+} f_i^- s_{i-} \} + \\ &+ \sum_{i<j} \{ f_{ij}^{00} + (f_{ij}^{0z} s_{jz} + f_{ij}^{0+} s_{j+} + f_{ij}^{0-} s_{j-}) + (f_{ij}^{z0} s_{iz} + f_{ij}^{+0} s_{i+} + f_{ij}^{-0} s_{i-}) + \\ &\qquad + (f_{ij}^{zz} s_{iz} s_{jz} + f_{ij}^{++} s_{i+} s_{j+} + f_{ij}^{--} s_{i-} s_{j-}) + (f_{ij}^{z+} s_{iz} s_{j+} + f_{ij}^{z+} s_{i+} s_{jz}) + \\ &\qquad + (f_{ij}^{z-} s_{iz} s_{j-} + f_{ij}^{-z} s_{i-} s_{jz}) + (f_{ij}^{+-} s_{i+} s_{j-} + f_{ij}^{-+} s_{i-} s_{j+}) \}, \end{aligned} \tag{7}$$

en donde se ha puesto de manifiesto la parte espacial y la de spin.

Haciendo ahora

$$F_\kappa^\pi = \sum_i f_i^\pi s_{i\kappa} \qquad \text{y} \qquad F_{\kappa\lambda}^{\pi\tau} = \sum_{i<j} f_{ij}^{\pi\tau} s_{i\kappa} s_{j\lambda} \tag{8}$$

donde los índices π, τ, κ y λ pueden tomar los valores 0, z, $+$, $-$. Además, $s_{i0}=1$. Entonces:

$$\Omega=\{F_0^0+F_z^z+F_+^++F_-^-\}+\{F_{00}^{00}+(F_{0z}^{0z}+F_{0+}^{0+}+F_{0-}^{0-})+(F_{z0}^{z0}+F_{+0}^{+0}+F_{-0}^{-0})+$$
$$+(F_{zz}^{zz}+F_{++}^{++}+F_{--}^{--})+(F_{z+}^{z+}+F_{+z}^{+z})+(F_{z-}^{z-}+F_{-z}^{-z})+(F_{+-}^{+-}+F_{-+}^{-+})\} \tag{9}$$

Recordemos ahora las relaciones de conmutación:

$$[s_{iz}, s_{i+}]=s_{i+}; \qquad [s_{iz}, s_{i-}]=-s_{i-}; \qquad [s_{i+}, s_{i-}]=-2s_{iz};$$
$$[s_{i\kappa}, s_{j\lambda}]=0, \qquad i\neq j \tag{10}$$

y consideremos los operadores de spin total S_k y S^2:

$$S_k=\sum_i s_{i\kappa}; \qquad S^2=\sum_{i,j} \mathbf{s}_i\cdot\mathbf{s}_j. \tag{11}$$

Es evidente que los conmutadores

$$[S_\mu, F_\kappa^\pi] \qquad \text{y} \qquad [S_\mu, F_{\kappa\lambda}^{\pi\tau}] \tag{12}$$

son independientes de π y de τ, puesto que estos índices se refieren a la parte espacial. En la tabla I se dan los conmutadores (12). Las relaciones de conmutación con S^2 se deducen a partir de las relaciones:

$$S^2=S_-S_++S_z^2+S_z$$
$$[A+B, C]=[A, B]+[B, C] \tag{13}$$
$$[AB, C]=A[B, C]+A[C, B]$$

utilizando la tabla I.

VALOR MEDIO DE Ω

El valor medio de Ω en el estado Ψ, (3), viene dado por:

$$\langle\Omega\rangle=\frac{\langle\Psi|\Omega|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}=\omega_s^{-1}\int(\mathcal{O}_sT_0)^\dagger\,\Omega(\mathcal{O}_sT_0)\,d\tau$$
$$=\omega_s^{-1}\int T_0^\dagger\{\mathcal{O}_s\Omega\mathcal{O}_s\}T_0\,d\tau \tag{14}$$

y es, por tanto, proporcional al valor medio de $\mathcal{O}_s\Omega\mathcal{O}_s$ en el estado T_0. En (14) hemos abreviado $\langle\Psi|\Psi\rangle$ por ω_s:

$$\langle\Psi|\Psi\rangle=\omega_s=\int(\mathcal{O}_sT_0)^\dagger(\mathcal{O}_sT_0)\,d\tau=\int T_0^\dagger\mathcal{O}_sT_0\,d\tau \tag{15}$$

ya que $\mathcal{O}_s$ es un operador de proyección idempotente, $\mathcal{O}_s^2 = \mathcal{O}_s$, con la propiedad, que utilizaremos seguidamente, de:

$$S^2 \mathcal{O}_s = s(s+1)\mathcal{O}_s. \tag{16}$$

Escribamos ahora el operador de aniquilación «normalizado»:

$$A_t^s = \frac{S^2 - t(t+1)}{s(s+1) - t(t+1)} \tag{17}$$

y el operador $\mathcal{O}_s$ es, en general:

$$\mathcal{O}_s = \prod_{t \neq s} A_t^s \tag{18}$$

donde t toma todos los valores, excepto s, consistentes con el número de electrones en el sistema. En (7) los operadores de spin del primer corchete son de rango cero o uno, y los del segundo corchete de rango cero, uno o dos. Se sabe que la aplicación de Ω a una función propia de S^2 —en (14) $\mathcal{O}_s T_0$ es una función de este tipo— producirá componentes asociados, todo lo más, con $s-1$, s, $s+1$ para los operadores del primer corchete en (7), y con $s-2$, $s-1$, s, $s+1$, $s+2$ para los operadores del segundo corchete (McWeeny y Mizuno, 1961). Luego, para el primer corchete de (7) se tiene:

$$\mathcal{O}_s^{(1)} = A_{s-1}^s A_{s+1}^s \tag{19}$$

y para los del segundo:

$$\mathcal{O}_s^{(2)} = A_{s-2}^s A_{s-1}^s A_{s+1}^s A_{s+2}^s \tag{20}$$

Puesto que T_0 es una función propia de S_z, podemos reemplazar $\mathcal{O}_s$ por $\mathcal{O}_{sm} = \mathcal{O}_s \mathcal{O}_m$, una proyección sobre los estados propios de S^2 y S_z, y transferimos los operadores de aniquilación (19) y (20) a la derecha de Ω en $\mathcal{O}_s \Omega \mathcal{O}_s$, utilizando los conmutadores de S^2 con

$$\Omega_1 = \sum_i \Omega_i \quad \text{y con} \quad \Omega_2 = \sum_{i<j} \Omega_{ij},$$

que se encuentran en las tablas II y III, que se han construido con ayuda de (13) y de la tabla I.

En efecto:

$$\mathcal{O}_s^{(1)} \Omega_1 \mathcal{O}_s^{(1)} = \frac{S^2 - (s-1)s}{s(s+1) - (s-1)s} \cdot \frac{S^2 - (s+1)(s+2)}{s(s+1) - (s+1)(s+2)} \Omega_1 \mathcal{O}_s^{(1)} \tag{21}$$

y sucesivamente se tiene:

$$\mathcal{O}_s^{(1)}\Omega_1\mathcal{O}_s^{(1)}=\frac{1}{4s(s+1)}[S^2-(s-1)s][S^2-(s+1)(s+2)]\Omega_1\mathcal{O}_s^{(1)}=$$

$$=\frac{1}{4s(s+1)}[S^2\Omega_1-2S^2\Omega_1(s^2+s+1)+\Omega_1(s^4+2s^3-s^2-2s)]\mathcal{O}_s^{(1)}=$$

$$=\frac{1}{4s(s+1)}[S^4\Omega_1-2S^2\Omega_1(S^2+1)+\Omega_1(S^4-2S^2)]\mathcal{O}_s^{(1)} \tag{22}$$

donde hemos hecho uso de (16).

Ahora, desarrollando los conmutadores:

$$\begin{aligned}[S^2,\Omega_1]&=S^2\Omega_1-\Omega_1S^2=A_1\\ [S^2,[S^2,\Omega_1]]&=S^4\Omega_1-2S^2\Omega_1S^2+\Omega_1S^4=B_1\end{aligned} \tag{23}$$

se obtiene finalmente:

$$\mathcal{O}_s^{(1)}\Omega_1\mathcal{O}_s^{(1)}=\frac{1}{4s(s+1)}\{B_1-2(A_1+2\Omega_1S^2\}\ \mathcal{O}_s^{(1)} \tag{24}$$

Es interesante hacer notar que si evaluamos la expresión

$$\{S^2-(s-1)s\}\{S^2-s(s+1)\}\{S^2-(s+1)(s+2)\}\Omega_1\mathcal{O}_s^{(1)}$$

con ayuda de la tabla II, obtenemos

$$[C_1-2B_1-4A_1S^2]\mathcal{O}_s^{(1)}\equiv 0,$$

lo que nos proporciona una comprobación de dicha tabla.

La expresión (24) se transforma, con ayuda de la tabla II, en:

$$\begin{aligned}\mathcal{O}_s^{(1)}\Omega_1\mathcal{O}_s^{(1)}=\frac{1}{4s(s+1)}\Big[&4F_0^0S^2+4F_z^zS_z^2+2F_+^zS_-S_++2F_-^zS_+S_z+\\ &+4F_z^+S_+(S_z+1)+2F_+^+(S^2-S_z^2-S_z)+2F_-^+S_+^2+\\ &+4F_z^-S_-(S_z-1)+2F_+^-S_-^2+2F_-^-(S^2-S_z^2+S_z)\Big]\mathcal{O}_s^{(1)}\end{aligned} \tag{25}$$

Al reemplazar ahora $\mathcal{O}_s$ por $\mathcal{O}_{sm}=\mathcal{O}_s\mathcal{O}_m$, hay que tener en cuenta que:

$$S_z\mathcal{O}_{sm}=\bar{m}\mathcal{O}_{sm} \tag{26}$$

y la expresión (25) se simplifica muchísimo, ya que al aplicar el operador $\mathcal{O}_s^{(1)}\Omega_1\mathcal{O}_s^{(1)}$ a T_0 no puede resultar ninguna función con valor propio de S_z distinto de m. Esto hace que, por ejemplo:

$$F_z^+S_+(S_z+1)=\sum_i f_i s_{i+}\sum_j s_{j+}S_z \tag{27}$$

eleve en dos el orden de m y que, por tanto, no haya que considerarlo. Así resulta:

$$\mathcal{O}_{sm}^{(1)}\Omega_1\mathcal{O}_{sm}^{(1)}=\frac{1}{4s(s+1)}\left[4s(s+1)F_0^0+4m^2F_z^z+2mF_+^zS_-+2mF_-^zS_+\right]\mathcal{O}_{sm}^{(1)}=$$

$$=\left[F_0^0+\frac{m^2}{s(s+1)}F_z^z+\frac{m}{2s(s+1)}(F_+^zS_-+F_-^zS_+)\right]\mathcal{O}_{sm}^{(1)}=$$

$$=\sum_i\left[f_i^0+\frac{m^2}{s(s+1)}f_i^zs_{iz}+\frac{m}{2s(s+1)}(f_i^zs_{i+}\sum_j s_{j-}+f_i^zs_{i-}\sum_j s_{j+})\right]\mathcal{O}_{sm}^{(1)}=$$

$$=\sum_i\Bigg[f_i^0+\frac{m^2}{s(s+1)}f_i^zs_{iz}+\frac{m}{2s(s+1)}(f_i^zs_{i+}s_{i-}+f_i^zs_{i-}s_{i+})+$$

$$+\frac{m}{2s(s+1)}\sum_{j\neq i}(f_i^zs_{i+}s_{j-}+f_i^zs_{i-}s_{j+})\Bigg]\mathcal{O}_{sm}^{(1)} \tag{28}$$

Considerando ahora los términos

$$\sum_i f_i^zs_{i+}s_{i-},$$

si i toma el valor correspondiente a un α, $s_{i+}s_{i-}=1$, y habrá tantos términos como alfas, es decir, μ. Si i toma el valor correspondiente a un β, $s_{i+}s_{i-}=0$. Por otra parte,

$$\sum_i f_i^zs_{i-}s_{i+}$$

nos da ν términos no nulos, es decir, $\mu+\nu=N$ términos:

$$\sum_i(f_i^zs_{i+}s_{i-}+f_i^zs_{i-}s_{i+})=\sum_i f_i^z \tag{29}$$

Por otra parte:

$$\sum_i \sum_{j\neq i} (f_i^z s_{i+} s_{j-} + f_i^z s_{i-} s_{j+}) = 2\sum_{i<j} (f_i^z s_{i+} s_{j-} + f_i^z s_{i-} s_{j+}) =$$

$$= \sum_{i<j} (f_i^z s_{i+} s_{j-} + f_j^z s_{j+} s_{i-} + f_i^z s_{i-} s_{j+} + f_j^z s_{j-} s_{i+}) = \quad (30)$$

$$= \sum_{i<j} (f_i^z + f_j^z)(s_{i+} s_{j-} + s_{i-} s_{j+})$$

En definitiva se tiene:

$$\mathcal{O}_{sm}^{(1)} \Omega_1 \mathcal{O}_{sm}^{(1)} = \left[\sum_i \left\{ f_i^0 + \frac{m}{2s(s+1)} f_i^z + \frac{m^2}{s(s+1)} f_i^z s_{iz} \right\} + \right.$$

$$\left. + \sum_{i<j} \left\{ \frac{m}{2s(s+1)} (f_i^z + f_j^z)(s_{i+} s_{j-} + s_{i-} s_{j+}) \right\} \right] \mathcal{O}_{sm}^{(1)} \quad (31)$$

Como se ve, el coeficiente de $\mathcal{O}_{sm}^{(1)}$ se ha resuelto en un operador de un electrón y en otro de dos electrones.

Una vez obtenida la expresión de $\mathcal{O}_{sm}^{(1)} \Omega_1 \mathcal{O}_{sm}^{(1)}$, procedemos de la misma forma para obtener $\mathcal{O}_{sm}^{(2)} \Omega_2 \mathcal{O}_{sm}^{(2)}$:

$$\mathcal{O}_{sm}^{(2)} \Omega_2 \mathcal{O}_{sm}^{(2)} = \frac{S^2-(s-2)(s-1)}{s(s+1)-(s-2)(s-1)} \cdot \frac{S^2-(s-1)s}{s(s+1)-(s-1)s} \cdot$$

$$\cdot \frac{S^2-(s+1)(s+2)}{s(s+1)-(s+1)(s+2)} \cdot \frac{S^2-(s+2)(s+3)}{s(s+1)-(s+2)(s+3)} \Omega_2 \mathcal{O}_s^{(2)}$$

$$= \frac{1}{16s(s+1)[4s(s+1)-3]} [8A_2(8S^2-3) - 4B_2(5S^2-7) - 10C_2 +$$

$$+ D_2 + 16\Omega_2 S^2(4S^2-3)] \mathcal{O}_s^{(2)} \quad (32)$$

pudiéndose también comprobar que la aplicación de $S^2 - s(s+1)$ a la expresión anterior produce una identidad nula.

La expresión anterior (32) se puede simplificar por las mismas razones aducidas con relación a $\mathcal{O}_{sm}^{(2)} \Omega_2 \mathcal{O}_{sm}^{(2)}$ cuando reemplazamos $\mathcal{O}_s$ por $\mathcal{O}_{sm}$:

$$\mathcal{O}_{sm}^{(2)} \Omega_2 \mathcal{O}_{sm}^{(2)} = \frac{1}{2s(s+1)[4s(s+1)-3]} \Big[2s(s+1)[4s(s+1)-3] F_{00}^{00} +$$

$$+ 2m^2[4s(s+1)-3](F_{0z}^{0z} + F_{z0}^{z0}) + m[4s(s+1)-3](F_{0+}^{0z} + F_{+0}^{z0}) +$$

$$+ m[4s(s+1)-3](F_{0-}^{0z} + F_{-0}^{z0}) +$$

$$+ 2[2s^2(s+1)^2 - 4s(s+1)m^2 - s(s+1) + 6m^4] F_{zz}^{zz} +$$

$$
\begin{aligned}
&+[-2s(s+1)m+s(s+1)+6m^3-3m^2](F^{zz}_{z+}+F^{zz}_{+z})S_- + \\
&+[-2s(s+1)-s(s+1)+6m^3+3m^2](F^{zz}_{z-}+F^{zz}_{-z})S_+ + \\
&+[s^2(s+1)^2+2s(s+1)m^2-s(s+1)-3m^4](F^{zz}_{+-}+F^{zz}_{-+})+ \\
&+[-s(s+1)+3m^2]F^{zz}_{++}S^2_- +[-s(s+1)+3m^2]F^{zz}_{--}S^2_+ + \\
&+[-2s(s+1)m-s(s+1)-6m^3+3m^2+3m](F^{+-}_{+z}+F^{-+}_{z+})S_- + \\
&+[-2s(s+1)m+s(s+1)-6m^3-3m^2+3m](F^{+-}_{z-}+F^{-+}_{-z})S_+ + \\
&+4[s^2(s+1)^2+2s(s+1)m^2-s(s+1)-3m^4](F^{+-}_{zz}+F^{-+}_{zz})+ \\
&+[3s^2(s+1)^2+2s(s+1)m^2-2s(s+1)+3m^4-3m^2](F^{+-}_{+-}+F^{-+}_{-+})+ \\
&+[s(s+1)-3m^2](F^{+-}_{++}+F^{-+}_{++})S^2_- +[s(s+1)-3m^2](F^{+-}_{--}+F^{-+}_{--})S^2_+ + \\
&+[6s(s+1)m-s(s+1)-6m^3+3m^2-3m](F^{+-}_{z+}+F^{-+}_{+z})S_- + \\
&+[6s(s+1)m+s(s+1)-6m^3-3m^2-3m](F^{-+}_{z-}+F^{+-}_{-z})S_+ + \\
&+[3s^2(s+1)^2-6s(s+1)m^2-2s(s+1)+3m^4+3m^2](F^{+-}_{-+}+F^{-+}_{+-}) \Bigg] \mathcal{O}^{(2)}_{sm} = \\
&=\sum_{i<j}\Bigg[f^{00}_{ij}+\frac{1}{2s(s+1)}\sum_k [f^{z0}_{ij}\{2m^2 s_{iz}+m(s_{i-}s_{k+}+s_{i+}s_{k-})\}+ \\
&+f^{0z}_{ij}\{2m^2 s_{jz}+m(s_{j-}s_{k+}+s_{j+}s_{k-})\}]+ \\
&+\frac{1}{2s(s+1)[4s(s+1)-3]}\sum_{k,l}\Bigg[f^{zz}_{ij}\{2[2s^2(s+1)^2-4s(s+1)m^2- \\
&\qquad -s(s+1)+6m^4]s_{iz}s_{jz}+ \qquad (33) \\
&+[-2s(s+1)m+s(s+1)+6m^3-3m^2](s_{iz}s_{j+}s_{k-}+s_{i+}s_{jz}s_{k-})+ \\
&+[-2s(s+1)m-s(s+1)+6m^3+3m^2](s_{iz}s_{j-}s_{k-}+s_{i-}s_{jz}s_{k+})+ \\
&+[s^2(s+1)^2+2s(s+1)m^2-s(s+1)-3m^4](s_{i+}s_{j-}+s_{i-}s_{j+})+ \\
&+[-s(s+1)+3m^2](s_{i+}s_{j+}s_{k-}s_{l-}+s_{i-}s_{j-}s_{k+}s_{l+})\}+ \\
&+f^{+-}_{ij}\{4[s^2(s+1)^2+2s(s+1)m^2-s(s+1)-3m^4]s_{iz}s_{jz}+ \\
&+[3s^2(s+1)^2+2s(s+1)m^2-2s(s+1)+3m^4-3m^2]s_{i+}s_{j-}+ \\
&+[3s^2(s+1)^2-6s(s+1)m^2-2s(s+1)+3m^4+3m^2]s_{i-}s_{j+}+ \\
&+[-2s(s+1)m-s(s+1)-6m^3+3m^2+3m]s_{i+}s_{jz}s_{k-}+ \\
&+[-2s(s+1)m+s(s+1)-6m^3-3m^2+3m]s_{iz}s_{j-}s_{k+}+ \\
&+[6s(s+1)m-s(s+1)-6m^3+3m^2-3m]s_{iz}s_{j+}s_{k-}+ \\
&+[6s(s+1)m+s(s+1)-6m^3-3m^2-3m]s_{i-}s_{jz}s_{k+}+ \\
&+[s(s+1)-3m^2](s_{i+}s_{j+}s_{k-}s_{l-}+s_{i-}s_{j-}s_{k+}s_{l+})\}+ \\
&+f^{-+}_{ij}\{4[s^2(s+1)^2+2s(s+1)m^2-s(s+1)-3m^4]s_{iz}s_{jz}+ \\
&+[3s^2(s+1)^2+2s(s+1)m^2-2s(s+1)+3m^4-3m^2]s_{i-}s_{j+}+
\end{aligned}
$$

$$+[3s^2(s+1)^2-6s(s+1)m^2-2s(s+1)+3m^4+3m^2]s_{i+}s_{j-}+$$
$$+[-2s(s+1)m-s(s+1)-6m^3+3m^2+3m]s_{iz}s_{j+}s_{k-}+$$
$$+[-2s(s+1)m+s(s+1)-6m^3-3m^2+3m]s_{i-}s_{jz}s_{k+}+$$
$$+[6s(s+1)m-s(s+1)-6m^3+3m^2-3m]s_{i+}s_{jz}s_{k-}+$$
$$+[6s(s+1)m+s(s+1)-6m^3-3m^2-3m]s_{iz}s_{j-}s_{k+}+$$
$$+[s(s+1)-3m^2](s_{i+}s_{j+}s_{k-}s_{l-}+s_{i-}s_{j-}s_{k+}s_{l+})\}\Big]\Big]\,\Theta_{sm}^{(1)}$$

En esta fórmula es conveniente expresar los operadores de dos electrones en términos de los componentes tensoriales irreducibles. A partir de los nueve componentes tensoriales de segundo orden, que se encuentran en McWeeny y Mizuno, 1961, $s_{i\alpha}s_{j\beta}$, con $\alpha, \beta = x, y, z$ y después de la fácil conversión de α, β en z, $+$, $-$, se encuentran combinaciones lineales que nos dan bases para las representaciones irreducibles de $\mathfrak{D}_3$ en 1, 3, 5 dimensiones: son los conjuntos tensoriales irreducibles de rango cero (invariante), uno (vector) y dos (tensor), y son los siguientes:

Rango cero:

$$T_0^0 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}[s_{1+}s_{2-}+s_{1-}s_{2+}+2s_{1z}s_{2z}]$$

Rango uno:

$$T_1^1 = \frac{1}{2}[s_{1z}s_{2-}-s_{1-}s_{2z}]$$

$$T_1^0 = \frac{1}{2}[s_{1+}s_{2-}-s_{1-}s_{2+}]$$

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2}[s_{1z}s_{2+}-s_{1+}s_{2z}]$$

Rango dos:

$$T_2^2 = \frac{1}{2}s_{1-}s_{2-} \tag{34}$$

$$T_2^1 = -\frac{1}{2}[s_{1z}s_{2-}+s_{1-}s_{2z}]$$

$$T_2^0 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[2s_{1z}s_{2z}-\frac{1}{2}(s_{1+}s_{2-}+s_{1-}s_{2+})\right]$$

$$T_2^{-1} = -\frac{1}{2}[s_{1z}s_{2+}+s_{1+}s_{2z}]$$

$$T_2^{-2} = \frac{1}{2}s_{1+}s_{2+}$$

con las convenciones de fase de Wigner-Condon-Shortley. De estos operadores sólo hay que considerar aquellos que dejen invariante la componente z del momento angular total, puesto que T_0 y $\mathcal{O}_s T_0$ son funciones propias de S_z con el mismo valor de m. Es decir, hay que fijarse solamente en:

$$\begin{aligned}
T_0^0 &\sim 2s_{1z}s_{2z} + s_{1+}s_{2-} + s_{1-}s_{2+} \\
T_1^0 &\sim s_{1+}s_{2-} - s_{1-}s_{2+} \\
T_2^0 &\sim 4s_{1z}s_{2z} - s_{1+}s_{2-} - s_{1-}s_{2-}
\end{aligned} \tag{35}$$

Ahora bien, los operadores de dos electrones f^{zz}, f^{+-}, f^{-+} están asociados con los spines $s_{1z}s_{2z}$, $s_{1+}s_{2-}$, $s_{1-}s_{2+}$, respectivamente, y se trata de descubrir qué combinaciones lineales de f^{zz}, f^{+-}, f^{-+}, que llamamos A, B y C, multiplican a los T de (35) y cumplen la identidad:

$$\begin{aligned}
f^{zz}s_{1z}s_{2z} + f^{+-}s_{1+}s_{2-} + f^{-+}s_{1-}s_{2+} \equiv{}& A[2s_{1z}s_{2z} + s_{1+}s_{2-} + s_{1-}s_{2+}] + \\
&+ B[s_{1+}s_{2-} - s_{1-}s_{2+}] + \\
&+ C[4s_{1z}s_{2z} - s_{1+}s_{2-} - s_{1-}s_{2+}]
\end{aligned} \tag{36}$$

Resuelto el correspondiente sistema de ecuaciones se obtiene:

$$\begin{aligned}
A &= \frac{1}{6}(f^{zz} + 2f^{+-} + 2f^{-+}) \\
B &= \frac{1}{2}(f^{+-} - f^{-+}) \\
C &= \frac{1}{6}(f^{zz} - f^{+-} - f^{-+})
\end{aligned} \tag{37}$$

La fórmula (33) contiene unos términos de dos electrones que esquemáticamente podemos escribir, con valores obvios para R, S y V:

$$f^{zz}\{R\} + f^{+-}\{S\} + f^{-+}\{V\} \tag{38}$$

que hay que identificar con los operadores anteriores multiplicados por factores X, Y, Z, respectivamente:

$$\begin{aligned}
f^{zz}\{R\} + f^{+-}\{S\} + f^{-+}\{V\} \equiv{}& \frac{1}{6}(f^{zz} + 2f^{+-} + 2f^{-+})X + \\
&+ \frac{1}{2}(f^{+-} - f^{-+})Y + \\
&+ \frac{1}{6}(f^{zz} - f^{+-} - f^{-+})Z
\end{aligned} \tag{39}$$

El proceso de identificación nos da:

$$X = 2R + S + V; \qquad Y = S - V; \qquad Z = 4R - S - V \tag{40}$$

Así, después de ordenar términos, la fórmula (33) se convierte en:

$$\begin{aligned}
\Theta^{(2)}_{sm}\Omega_2\Theta^{(2)}_{sm} = \sum_{i<j} \Bigg[& f^{00}_{ij} + \frac{1}{2} f^{z0}_{ij} \frac{m}{s(s+1)} \sum_k (2ms_{iz} + s_{i-}s_{k+} + s_{i+}s_{k-}) + \\
& + \frac{1}{2} f^{0z}_{ij} \frac{m}{s(s+1)} \sum_k (2ms_{jz} + s_{j-}s_{k+} + s_{j+}s_{k-}) + \\
& + \frac{1}{6} (f^{zz}_{ij} + 2f^{+-}_{ij} + 2f^{-+}_{ij}) (2s_{iz}s_{jz} + s_{i+}s_{j-} + s_{i-}s_{j+}) + \\
& + \frac{1}{2} (f^{+-}_{ij} - f^{-+}_{ij}) \frac{m}{s(s+1)} \Bigg[m(s_{i+}s_{j-} - s_{i-}s_{j+}) + \\
& + \sum_k (s_{iz}s_{j+}s_{k-} - s_{i+}s_{jz}s_{k-} - s_{iz}s_{j-}s_{k+} + s_{i-}s_{jz}s_{k+}) \Bigg] + \\
& + \frac{1}{6} (f^{zz}_{ij} - f^{+-}_{ij} - f^{+-}_{ij}) \frac{s(s+1) - 3m^2}{s(s+1)[4s(s+1) - 3]} \\
& \qquad \Bigg[[s(s+1) - 3m^2](4s_{iz}s_{jz} - s_{i+}s_{j-} - s_{i-}s_{j+}) - \\
& - \sum_k [3(2m-1)(s_{iz}s_{j+}s_{k-} + s_{i+}s_{jz}s_{k-}) + 3(2m+1)(s_{iz}s_{j-}s_{k+} + s_{i-}s_{jz}s_{k+})] - \\
& - \sum_{k,l} 3(s_{i+}s_{j+}s_{k-}s_{l-} + s_{i-}s_{j-}s_{k+}s_{l+}) \Bigg] \Bigg] \Theta^{(2)}_{sm}
\end{aligned} \tag{41}$$

Esta fórmula tiene el inconveniente de que, mientras $i < j$, k y l pueden tomar cualquier valor. Para conseguir que $i < j < k < l$, se consideran los diferentes valores de k y l con respecto a $i < j$ y se van escribiendo los resultados, obteniéndose:

$$\begin{aligned}
\Theta^{(2)}_{sm}\Omega_2\Theta^{(2)}_{sm} = \sum_{i<j<k<l} \Bigg[& f^{00}_{ij} + \frac{1}{2} \frac{m}{s(s+1)} [f^{z0}_{ij} 2ms_{iz} + f^{z0}_{ij}(1 + s_{i-}s_{j+} + s_{i+}s_{j-}) + \\
& + f^{z0}_{ij}(s_{i-}s_{k+} + s_{i+}s_{k-}) + (f^{z0}_{ik} + f^{z0}_{jk}) \times (s_{i-}s_{j+} + s_{i+}s_{j-})] + \\
& + \frac{1}{2} \frac{m}{s(s+1)} [f^{0z}_{ij} 2ms_{jz} + f^{0z}_{ij}(1 + s_{i-}s_{j+} + s_{i+}s_{j-}) + f^{0z}_{jk}(s_{i-}s_{k+} + s_{i+}s_{k-}) + \\
& + f^{0z}_{ij} + f^{0z}_{ik})(s_{j-}s_{k+} + s_{j+}s_{k-}) + \frac{1}{6} (f^{zz}_{ij} + 2f^{+-}_{ij} + 2f^{-+}_{ij})(2s_{iz}s_{jz} + s_{i+}s_{j-} + s_{i-}s_{j+}) +
\end{aligned}$$

$$+\frac{1}{2}\frac{m}{s(s+1)}[(f_{ij}^{+-}-f_{ij}^{-+})m(s_{i+}s_{j-}-s_{i-}s_{j+})+(f_{ij}^{+-}-f_{ij}^{-+})\times$$

$$\times(s_{iz}s_{i-}s_{j+}+s_{i-}s_{i+}s_{jz}+s_{iz}s_{j+}s_{j-}+s_{i-}s_{jz}s_{j+}-s_{i+}s_{i-}s_{jz}-s_{iz}s_{i-}s_{j-}-$$

$$-s_{i+}s_{jz}s_{j-}-s_{iz}s_{j-}s_{j+})+$$

$$+(f_{ij}^{+-}-f_{ij}^{-+})\times(s_{iz}s_{j+}s_{k-}-s_{i+}s_{jz}s_{k-}-s_{iz}s_{j-}s_{k+}+s_{i-}s_{jz}s_{k+})+$$

$$+(f_{ik}^{+-}-f_{ik}^{-+})(s_{iz}s_{j-}s_{k+}-s_{i+}s_{j-}s_{kz}-s_{iz}s_{j+}s_{k-}+s_{i+}s_{j+}s_{kz})+$$

$$+(f_{jk}^{+-}-f_{jk}^{-+})(s_{i-}s_{jz}s_{k+}-s_{i-}s_{j+}s_{kz}-s_{i+}s_{jz}s_{k-}+s_{i+}s_{j-}s_{kz})]+$$

$$+\frac{s(s+1)-3m^2}{6s(s+1)[4s(s+1)-3]}\Bigg[(f_{ij}^{zz}-f_{ij}^{+-}-f_{ij}^{-+})[s(s+1)-3m^2]\times$$

$$\times(4s_{iz}s_{jz}-s_{i+}s_{j-}-s_{i-}s_{j+})-3[(f_{ij}^{zz}-f_{ij}^{+-}-f_{ij}^{-+})\{(2m-1)(s_{iz}s_{i-}s_{j+}+$$

$$+s_{i+}s_{i-}s_{jz}+s_{iz}s_{j+}s_{j-}+s_{i+}s_{jz}s_{j-})+$$

$$+(2m+1)(s_{iz}s_{i+}s_{j-}+s_{i-}s_{i+}s_{jz}+s_{iz}s_{j-}s_{j+}+s_{i-}s_{jz}s_{j+})\}+$$

$$+(f_{ij}^{zz}-f_{ij}^{+-}-f_{ij}^{-+})\{(2m-1)(s_{iz}s_{j+}s_{k-}+s_{i+}s_{jz}s_{k-})+$$

$$+(2m+1)(s_{iz}s_{j-}s_{k+}+s_{i-}s_{jz}s_{k+})\}+$$

$$+(f_{ik}^{zz}-f_{ik}^{+-}-f_{ik}^{-+})\{(2m-1)(s_{iz}s_{j-}s_{k+}+s_{i+}s_{j-}s_{kz})+$$

$$+(2m+1)(s_{iz}s_{j+}s_{k-}+s_{i-}s_{j+}s_{kz})\}+$$

$$+(f_{jk}^{zz}-f_{jk}^{+-}-f_{jk}^{-+})\{(2m-1)(s_{i-}s_{jz}s_{k+}+s_{i-}s_{j+}s_{kz})+$$

$$+(2m+1)(s_{i+}s_{j-}s_{kz}+s_{i+}s_{jz}s_{k-})\}]-6[(f_{ij}^{zz}-f_{ij}^{+-}-f_{ij}^{-+})\times$$

$$\times(s_{i+}s_{i-}s_{j+}s_{j-}+s_{i-}s_{i+}s_{j-}s_{j+}+s_{i+}s_{i-}s_{j+}s_{k-}+s_{i-}s_{i+}s_{j-}s_{k+}+$$

$$+s_{i+}s_{j+}s_{j-}s_{k-}+s_{i-}s_{j-}s_{j+}s_{k+}+s_{i+}s_{j+}s_{k-}s_{l-}+s_{i-}s_{j-}s_{k+}s_{l+})+$$

$$+(f_{ik}^{zz}-f_{ik}^{+-}-f_{ik}^{-+})(s_{i+}s_{i-}s_{j-}s_{k+}+s_{i-}s_{i+}s_{j+}s_{k-}+s_{i+}s_{j-}s_{k+}s_{k-}+$$

$$+s_{i-}s_{j+}s_{k-}s_{k+}+s_{i+}s_{j-}s_{k+}s_{l-}+s_{i-}s_{j+}s_{k-}s_{l+})+$$

$$+(f_{jk}^{zz}-f_{jk}^{+-}-f_{jk}^{-+})(s_{i-}s_{j+}s_{j-}s_{k+}+s_{i+}s_{j-}s_{j+}s_{k-}+s_{i-}s_{j+}s_{k+}s_{k-}-$$

$$+s_{i+}s_{j-}s_{k-}s_{k+}+s_{i-}s_{j+}s_{k+}s_{l-}+s_{i+}s_{j-}s_{k-}s_{l+})+$$

$$+(f_{il}^{zz}-f_{il}^{+-}-f_{il}^{-+})(s_{i+}s_{j-}s_{k-}s_{l+}+s_{i-}s_{j+}s_{k+}s_{l-})+$$

$$+(f_{jl}^{zz}-f_{jl}^{+-}-f_{jl}^{-+})(s_{i-}s_{j+}s_{k-}s_{l+}+s_{i+}s_{j-}s_{k+}s_{l-})+$$

$$+(f_{kl}^{zz}-f_{kl}^{+-}-f_{kl}^{-+})(s_{i-}s_{j-}s_{k+}s_{l+}+s_{i+}s_{j+}s_{k-}s_{l-})]\Bigg]\Bigg|\,\Theta_{sm}^{(2)} \qquad (42)$$

Matrices de densidad

La matriz de densidad de transición, de orden p, entre un estado Ψ_r y otro Ψ_s se escribe, en la normalización de Löwdin:

$$\Gamma^{(p)}_{rs}(x_1, x_2, \ldots, x_p | x'_1, x'_2, \ldots, x'_p) =$$
$$= \binom{N}{p} \int \Psi^*_s(x_1, x_2, \ldots, x_p, x_{p+1}, \ldots, x_N) \Psi^*_r(x'_1, x'_2, \ldots, x'_p, x_{p+1}, \ldots, x_N)$$
$$dx_{p+1}\, dx_{p+2} \ldots dx_N \qquad (43)$$

Si $\Psi_r = \Psi_s$ se obtiene la matriz de densidad.

Centrando la atención ahora en el valor medio del operador

$$\Omega = \sum_i \Omega_i + \sum_{i<j} \Omega_{ij},$$

se tiene:

$$\Psi^* \left\{ \sum_i \Omega_i + \sum_{i<j} \Omega_{ij} \right\} \Psi dx_1 \ldots dx_N = \int \Psi^* \sum_i \Omega_1 \Psi dx_1 \ldots dx_N +$$
$$+ \int \Psi^* \sum_{i<j} \Omega_{ij} \Psi dx_1 \ldots dx_N =$$
$$= N \int \Psi^* \Omega_1 \Psi dx_1 \ldots dx_N + \binom{N}{2} \int \Psi^* \Omega_{12} \Psi dx_1 \ldots dx_N =$$
$$= \int' \Omega_1 \Gamma^{(1)}(x_1 | x'_1) dx_1 + \int' \Omega_{12} \Gamma^{(2)}(x_1, x_2 | x'_1, x'_2) dx_1\, dx_2 \qquad (44)$$

donde el símbolo $\int'$ indica que después de actuar el operador sobre las variables que no tienen prima, se hace $x'_1 = x_1$ y $x'_2 = x_2$ y se efectúa la integración. Ahora bien, según Mcweeny y Mizuno, 1961, se puede escribir:

$$\Gamma^{(1)}(x_1 | x_2) = \gamma^{++}(\boldsymbol{r}_1 | \boldsymbol{r}'_1) \alpha(1) \alpha^*(1') + \gamma^{+-}(\boldsymbol{r}_1 | \boldsymbol{r}'_1) \alpha(1) \beta^*(1') +$$
$$+ \gamma^{-+}(\boldsymbol{r}_1 | \boldsymbol{r}'_1) \beta(1) \alpha^*(1') + \gamma^{--}(\boldsymbol{r}_1 | \boldsymbol{r}'_1) \beta(1) \beta^*(1') \qquad (45)$$

puesto que un operador sobre los spines puede descomponerse de esta forma escogiendo convenientemente los coeficientes γ, que dependen de las coordenadas espaciales solamente. Se ve fácilmente que, para un estado en el que el componente z del spin total esté definido, los dos componentes γ^{+-} y γ^{-+} tienen que anularse. En efecto, si la función de onda se expande en función de productos de spin, cada uno de los cuales contiene el mismo número de factores α y el mismo número de factores β, la integración sobre los $N-1$ spines que nos da γ introduce ceros a menos que los spines de Ψ y Ψ^* se correspondan. Luego:

$$\Gamma^{(1)}(x_1|x'_1)=\gamma^{++}\alpha(1)\alpha^*(1')+\gamma^{--}\beta(1)\beta^*(1') \tag{46}$$

y de la misma forma:

$$\begin{aligned}\Gamma^{(2)}(x_1, x_2|x'_1, x'_2)=&\gamma^{++++}\alpha(1)\alpha(2)\alpha^*(1')\alpha^*(2')+\gamma^{+-+-}\alpha(1)\beta(2)\alpha^*(1')\beta^*(2')+\\&+\gamma^{-++-}\beta(1)\alpha(2)\alpha^*(1')\beta^*(2')+\gamma^{+--+}\alpha(1)\beta(2)\beta^*(1')\alpha^*(2')+\\&+\gamma^{-+-+}\beta(1)\alpha(2)\beta^*(1')\alpha^*(2')+\gamma^{----}\beta(1)\beta(2)\beta^*(1')\beta^*(2')\end{aligned} \tag{47}$$

La aplicación de la fórmula (44), si sustituimos $\Gamma^{(1)}$ y $\Gamma^{(2)}$ por (46) y (47), respectivamente, da los resultados siguientes, donde ya se ha hecho la integración sobre el spin. Además, se han agrupado los términos f_{12} según las componentes tensoriales irreducibles ya encontradas, realizando, asimismo, combinaciones lineales de los términos f^{z0} y f^{0z}, que son de rango uno. (Véanse las tablas II y III, Hardisson y Harriman, 1967.)

$$\int' \Omega_1\Gamma^{(1)}(x_1|x'_1)dx_1=\int' f_1^0(\gamma^{++}+\gamma^{--})d\boldsymbol{r}_1+\int' \frac{1}{2}f_1^z(\gamma^{++}-\gamma^{--})d\boldsymbol{r}_1 \tag{48}$$

$$\begin{aligned}\int' &\Omega_{12}\Gamma^{(2)}(x_1, x_2|x'_1, x'_2)dx_1dx_2=\\
&=\int' f_{12}^{00}(\gamma^{++++}+\gamma^{+-+-}+\gamma^{-+-+}+\gamma^{----})d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2+\\
&+\int' \tfrac{1}{4}(f_{12}^{z0}+f_{12}^{0z})[2(\gamma^{++++}-\gamma^{----})]d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2+\\
&+\int' \tfrac{1}{4}(f_{12}^{z0}-f_{12}^{0z})[2(\gamma^{+-+-}-\gamma^{-+-+})]d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2+\\
&+\int' \tfrac{1}{6}(f_{12}^{zz}+2f_{12}^{+-}+2f_{12}^{-+})[\tfrac{1}{2}(\gamma^{++++}-\gamma^{+-+-}-\gamma^{-+-+}+\\
&\qquad+\gamma^{----}+\gamma^{+--+}+\gamma^{-++-})]d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2+\\
&+\int' \tfrac{1}{2}(f_{12}^{+-}-f_{12}^{-+})(\gamma^{-++-}-\gamma^{+--+})d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2+\\
&+\int' \tfrac{1}{6}(f_{12}^{zz}-f_{12}^{+-}-f_{12}^{-+})(\gamma^{++++}-\gamma^{+-+-}-\gamma^{-+-+}+\\
&\qquad+\gamma^{----}-\gamma^{-++-}-\gamma^{+--+})d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2\end{aligned} \tag{49}$$

Se ha obtenido el valor medio de Ω en el estado Ψ, pero se sabe (14) que este valor medio es proporcional al valor medio de $\mathcal{O}_s\Omega\mathcal{O}_s$ en el estado T_0. Pero (31) y (42) demuestran que $\mathcal{O}^{(1)}_{sm}\Omega_1\mathcal{O}^{(1)}_{sm}$ y $\mathcal{O}^{(2)}_{sm}\Omega_2\mathcal{O}^{(2)}_{sm}$ se pueden escribir abreviadamente:

$$\mathcal{O}^{(1)}_{sm}\Omega_1\mathcal{O}^{(1)}_{sm}=\{G^{(1)}_1+G^{(1)}_2\}\mathcal{O}^{(1)}_{sm} \tag{50}$$

$$\mathcal{O}^{(2)}_{sm}\Omega_2\mathcal{O}^{(2)}_{sm}=\{G^{(2)}_2+G^{(2)}_3+G^{(2)}_4\}\mathcal{O}^{(2)}_{sm} \tag{51}$$

donde G_1, G_2, ..., son operadores de uno, dos, ..., electrones, respectivamente. Luego:

$$\langle\Psi|\Omega|\Psi\rangle=\{\langle T_0|G^{(1)}_1+G^{(1)}_2|\mathcal{O}^{(1)}_{sm}T_0\rangle+\langle T_0|G^{(2)}_2+G^{(2)}_3+G^{(2)}_4|\mathcal{O}^{(2)}_{sm}T_0\rangle\} \tag{52}$$

y, por consiguiente, se ha obtenido el valor medio de Ω en el estado Ψ en función de las matrices de densidad de transición entre el estado T_0 y el $\mathcal{O}_sT_0$. Estas matrices de densidad también se pueden expresar en la forma (45), con las mismas limitaciones que conducen a (46) y análogas para las matrices de segundo, tercer y cuarto orden.

Aplicando el mismo procedimiento que ha producido las expresiones (48) y (49) a los operadores G de (31) y (42), se obtendrán las siguientes fórmulas, designando por Γ_τ las matrices de transición entre los estados T_0 y $\mathcal{O}_sT_0$, y calculando término a término. Para (31):

$$\begin{aligned}\int'\left(f^0_1+\frac{m}{2s(s+1)}f^z_1+\frac{m^2}{s(s+1)}f^z_1s_{1z}\right)\Gamma^{(1)}_\tau(x_1|x'_1)dx_1=\\
=\int' f^0_1(\gamma^{++}_\tau+\gamma^{--}_\tau)d\boldsymbol{r}_1+\frac{m}{2s(s+1)}\int' f^z_1(\gamma^{++}_\tau+\gamma^{--}_\tau)d\boldsymbol{r}_1+\\
+\frac{m^2}{2s(s+1)}\int' f^z_1(\gamma^{++}_{\tau'}-\gamma^{--}_\tau)d\boldsymbol{r}_1\end{aligned} \tag{53}$$

$$\begin{aligned}\int'\frac{m}{2s(s+1)}(f^z_1+f^z_2)(s_{1+}s_{2-}+s_{1-}s_{2+})\Gamma^{(2)}_\tau(x_1,x_2|x'_1,x'_2)dx_1dx_2=\\
=\int'\frac{m}{2s(s+1)}(f^z_1+f^z_2)(\gamma^{-++-}_\tau+\gamma^{+--+}_\tau)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2\end{aligned} \tag{54}$$

El término en f^z_2 se puede escribir:

$$\begin{aligned}\frac{m}{2s(s+1)}\int' f^z_2(\gamma^{-++-}_\tau+\gamma^{+--+}_\tau)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2=\\
=\frac{m}{2s(s+1)}\int' f^z_1(\gamma^{+--+}_\tau+\gamma^{-++-}_\tau)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2\end{aligned} \tag{55}$$

lo que da, en definitiva:

$$\frac{m}{2s(s+1)}\int'(f_1^z+f_2^z)(\gamma_\tau^{-++-}+\gamma_\tau^{+--+})d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2=$$

$$=\frac{m}{s(s+1)}\int' f_1^z(\gamma_\tau^{+--+}+\gamma_\tau^{-++-})d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2 \tag{56}$$

Se tiene, por tanto:

$$\langle T_0|G_1^{(1)}+G_2^{(1)}|\Theta_{sm}^{(1)}T_0\rangle=\int' f_1^0(\gamma_\tau^{++}+\gamma_\tau^{--})d\boldsymbol{r}_1+$$

$$+\int'\frac{1}{2}f_1^z\left\{\frac{m^2}{s(s+1)}(\gamma_\tau^{++}-\gamma_\tau^{--})+\frac{m}{s(s+1)}(\gamma_\tau^{++}+\gamma_\tau^{--})+\right.$$

$$\left.+\int\frac{2m}{s(s+1)}(\gamma_\tau^{+--+}+\gamma_\tau^{-++-})d\boldsymbol{r}_2\right\}d\boldsymbol{r}_1 \tag{57}$$

Para (42) se procede análogamente, aunque los desarrollos son más largos, obteniéndose una expresión análoga a la (57) para $\langle T_0|G_2^{(2)}+G_3^{(2)}+$ $+G_4^{(2)}|\Theta_{sm}^{(2)}T_0\rangle$. Comparando ahora la (48) con la (57) y la (49) con la análoga a la (57), se obtienen las tablas II y III (Hardisson y Harriman 1967), en las que se pueden ver los correspondientes componentes del operador, de la matriz de densidad y de ésta en función de las matrices de densidad de transición.

Cálculo de las matrices de densidad de transición

Cuando consideramos las matrices de densidad de transición, éstas están formadas por las obtenidas entre los estados T_0 y Θ_sT_0 en las que hay que considerar una suma de integrales entre T_0 y los diferentes $T_{kll'}$. En general, si:

$$\begin{aligned}\Psi_g&=(N!)^{-\frac{1}{2}}\{\Psi_1^g,\Psi_2^g,\dots,\Psi_N^g\}\\ \Psi_h&=(N!)^{-\frac{1}{2}}\{\Psi_1^h,\Psi_2^h,\dots,\Psi_N^h\}\end{aligned} \tag{58}$$

y las funciones de un electrón tienen integrales de solapamiento:

$$\int\Psi_i^{g*}(x)\Psi_j^h(x)\,dx=d_{ij}^{gh} \tag{59}$$

entonces:

$$\int\Psi_g^*\Psi^h dx_1\dots dx_N=\Delta^{gh}=\det\{\Delta^{gh}\}=\det\{d_{ij}^{gh}\} \tag{60}$$

siendo posible escribir las matrices de densidad de transición asociadas con estos estados en función de ciertos cofactores. Si designamos por $\Delta^{gh}(t, u, \ldots|v, w, \ldots)$ al determinante de la matriz obtenida suprimiendo las filas $t, u, \ldots$ y las columnas $v, w, \ldots$ de Δ^{gh} se tiene:

$$\Gamma^{(1)}_{gh}(1|1') = \sum_t \sum_v (-1)^{t+v} \Delta^{gh}(t|v) \Psi^{g*}_t(1') \Psi^h_v(1) \tag{61}$$

$$\Gamma^{(2)}_{gh}(1, 2|1', 2') = \tfrac{1}{2} \sum_{t,u}{}' \sum_{v,w}{}' \epsilon_{tu}\epsilon_{vw} \Delta^{gh}(tu|vw) \Psi^{g*}_t(1') \Psi^{g*}_u(2') \Psi^h_v(1) \Psi^h_w(2)$$

$$\epsilon_{tu} = \begin{cases} (-1)^{t+u-1} & u > t \\ (-1)^{t+u} & u < t \end{cases} \tag{62}$$

$$\Gamma^{(2)}_{gh}(1, 2, 3\,|\,1'\,2'\,3') =$$

$$= \tfrac{1}{6} \sum_{\substack{t,u \\ r}}{}' \sum_{\substack{v,w \\ y}}{}' \epsilon_{tur}\epsilon_{vwy} \Delta^{gh}(tur|vwy) \Psi^{g*}_t(1') \Psi^{g*}_u(2') \Psi^{g*}_r(3') \Psi^h_v(1) \Psi^h_w(2) \Psi^h_y(3)$$

$$\epsilon_{tur} = \begin{cases} (-1)^{t+u+r-1} & t < r < u; \quad u < t < r; \quad r < u < t \\ (-1)^{t+u+r} & r < t < u; \quad t < u < r; \quad u < r < t \end{cases} \tag{63}$$

$$\Gamma^{(4)}_{gh}(1, 2, 3, 4|1', 2', 3', 4') = \frac{1}{24} \sum_{\substack{t,u \\ r,s}}{}' \sum_{\substack{v,w \\ y,z}}{}' \epsilon_{turs}\epsilon_{vwyz} \Delta^{gh}(turs|vwyz) \times$$

$$\times \Psi^{g*}_t(1') \Psi^{g*}_u(2') \Psi^{g*}_r(3') \Psi^{g*}_s(4') \Psi^h_v(1) \Psi^h_w(2) \Psi^h_y(3) \Psi^h_z(4') \tag{64}$$

$\epsilon_{turs} = (-1)^{t+u+r+s-1}$

$s < r < t < u$; $s < u < r < t$; $t < u < s < r$; $t < s < r < u$;

$r < s < u < t$; $u < t < r < s$; $s < t < u < r$; $r < t < s < u$;

$u < r < s < t$; $u < s < t < r$; $t < r < u < s$; $r < u < t < s$;

$\epsilon_{turs} = (-1)^{t+u+r+s}$

$s < r < u < t$; $s < t < r < u$; $u < t < s < r$; $r < s < t < u$;

$u < s < r < t$; $t < u < r < s$; $s < u < t < r$; $t < r < s < u$;

$r < u < s < t$; $t < s < u < r$; $r < t < u < s$; $u < r < t < s$;

Puesto que $\mathcal{O}_s T_0$ no es una función normalizada, y las matrices de transición contienen esta función, hay que considerar la integral de normalización:

$$\omega_s = \int T_0^\dagger \mathcal{O}_s T_0 \, dx_1 \ldots dx_N = \int T_0^\dagger \sum_{k=0}^{\nu} c_k(s, m, n) \sum_{l=1}^{\binom{\mu}{k}} \sum_{l'=1}^{\binom{\nu}{k}} T_{kll'} \, dx_1 \ldots dx_N =$$

$$= \sum_{k=0}^{\nu} c_k(s, m, n) \sum_{l=1}^{\binom{\mu}{k}} \sum_{l'=1}^{\binom{\nu}{k}} \int T_0^\dagger T_{kll'} \, dx_1 \ldots dx_N =$$

$$= \sum_{k=0}^{\nu} \sum_{l=1}^{\binom{\mu}{k}} \sum_{l'=1}^{\binom{\nu}{k}} c_k(s, m, n) \, \Delta^{0,kll'} \tag{65}$$

y las matrices de densidad de transición entre los estados T_0 y $\mathcal{O}_s T_0$ serán:

$$\Gamma_t(1|1') = \frac{N}{\omega_s} \int T_0^\dagger(1', 2, \ldots, N) \mathcal{O}_s T_0(1, 2, \ldots, N) \, d_2 \ldots d_N =$$

$$= \frac{N}{\omega_s} \sum_{k=0}^{\nu} \sum_{l=1}^{\binom{\mu}{k}} \sum_{l'=1}^{\binom{\nu}{k}} c_k(s, m, n) \int T_0^\dagger(1', 2, \ldots, N) T_{kll'}(1, 2, \ldots, N) d_2 \ldots d_N =$$

$$= \frac{1}{\omega_s} \sum_k \sum_l \sum_{l'} c_k(s, m, n) \Gamma_{0,kll'}(1|1') \tag{66}$$

en donde los signos sumatorios se han abreviado. Igualmente:

$$\Gamma_t(1, 2|1', 2') = \frac{1}{\omega_s} \sum_k \sum_l \sum_{l'} c_k(s, m, n) \Gamma_{0,kll'}(1, 2|1', 2') \tag{67}$$

$$\Gamma_t(1, 2, 3|1', 2', 3') = \frac{1}{\omega_s} \sum_k \sum_l \sum_{l'} c_k(s, m, n) \Gamma_{0,kll'}(1, 2, 3|1', 2', 3') \tag{68}$$

$$\Gamma_t(1, 2, 3, 4|1', 2', 3', 4') = \frac{1}{\omega_s} \sum_k \sum_l \sum_{l'} c_k(s, m, n) \Gamma_{0,kll'}(1, 2, 3, 4|1', 2', 3', 4') \tag{69}$$

Las funciones de T_0 y de $T_{kll'}$, es decir, las $\Psi_i{}^g$ y $\Psi_j{}^h$ de (58), son:

$$\begin{aligned} \Psi_i^0 &= \Phi_i^0(\boldsymbol{r})\xi_i^0(\zeta) \\ \Psi_j^{kll'} &= \Phi_j^{kll'}(\boldsymbol{r})\xi_j^{kll'}(\zeta) \end{aligned} \tag{70}$$

cumpliendo estas condiciones:

$$\Phi_p^0 = \Phi_p^{kll'} = \Phi_p = \begin{cases} a_p & 1 \leqslant p \leqslant \mu \\ b_p & \mu+1 \leqslant p \leqslant N \end{cases} \tag{71}$$

independientemente de k, l, l', y:

$$\xi_p^0 = \begin{cases} \alpha & 1 \leqslant p \leqslant \mu \\ \beta & \mu+1 \leqslant p \leqslant N \end{cases}; \quad \xi_p^{kll'} = \begin{cases} \alpha \\ \beta \end{cases} \text{según los valores de } p, k, l, l' \tag{72}$$

Sustituyendo estos valores en las (61), (62), (63) y (64) se obtienen, para las (66), (67), (68) y (69):

$$\Gamma_\tau(1|1') = \frac{1}{\omega_s} \sum_{kll'} c_k(s, m, n) \sum_{t,v} (-1)^{t+v} \Phi_t^*(1')\Phi_v(1)\xi_t^{0*}(1')\xi_v^{kll'}(1)\Delta^{0,kll'}(t|v) \tag{73}$$

$$\Gamma_\tau(1, 2|1', 2') = \frac{1}{2\omega_s} \sum_{kll'} c_k(s, m, n) \sum_{t,u}{}' \sum_{v,w}{}' \epsilon_{tu}\epsilon_{vw} \Phi_t^*(1')\Phi_u^*(2')\Phi_v(1)\Phi_w(2) \times$$

$$\times\, \xi_t^{0*}(1')\xi_u^{0*}(2')\xi_v^{kll'}(1)\xi_w^{kll'}(2)\Delta^{0,kll'}(tu|vw) \tag{74}$$

$$\Gamma_\tau(1, 2, 3|1', 2', 3') = \frac{1}{6\omega_s} \sum_{kll'} c_k(s, m, n) \sum_{\substack{t,u\\r}} \sum_{\substack{v,w\\y}} \epsilon_{tur}\epsilon_{vwy} \times$$

$$\times\, \Phi_t^*(1')\Phi_u^*(2')\Phi_r^*(3')\Phi_v(1)\Phi_w(2)\Phi_y(3)$$

$$\times\, \xi_t^{0*}(1')\xi_u^{0*}(2')\xi_r^{0*}(3')\xi_v^{kll'}(1)\xi_w^{kll'}(2)\xi_y^{kll'}(3)\Delta^{0,kll'}(tur|vwy) \tag{75}$$

$$\Gamma_\tau(1, 2, 3, 4|1', 2', 3', 4') = \frac{1}{24\omega_s} \sum_{kll'} c_k(s, m, n) \sum_{\substack{t,u\\r,s}}{}' \sum_{\substack{v,w\\y,z}}{}' \epsilon_{turs}\epsilon\boldsymbol{v}_{wyz} \times$$

$$\times\, \Phi_t^*(1')\Phi_u^*(2')\Phi_r^*(3')\Phi_s^*(4')\Phi_v(1)\Phi_w(2)\Phi_y(3)\Phi_z(4) \times$$

$$\times\, \xi_t^{0*}(1')\xi_u^{0*}(2')\xi_r^{0*}(3')\xi_s^{0*}(4')\xi_v^{kll'}(1)\xi_w^{kll'}(2)\xi_y^{kll'}(3)\xi_z^{kll'}(4)\Delta^{0,kll'}(turs|vwyz) \tag{76}$$

Las matrices de densidad de transición se pueden expresar, lo mismo que las que no son de transición, en la forma (46), (47) y expresiones análogas para las de tercer y cuarto orden. Pues bien, comparando estas expresiones con las (73), (74), (75) y (76) se podrán sacar ciertas conclusiones, puesto que son dos maneras diferentes de expresar las matrices de densidad de transición. La primera conclusión es que el hecho de que los spines ξ^0 y $\xi^{kll'}$ sean α o β impondrá restricciones en k, l y l'.

Escribamos ahora, con el fin de abreviar la escritura de las (73), (74), (75) y (76):

$$\gamma_\tau^{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1|\boldsymbol{r}_1') = \sum_{t,v} \gamma_\tau^{\sigma_1}(t|v)\Phi_1^*(1')\Phi_v(1)$$

$$\gamma_\tau^{\sigma_1}(t|v) = \frac{1}{\omega_s}(-1)^{t+v}\sum_{k,l,l'} c_k(s, m, n)\Delta_{\sigma_1}^{0,kll'}(t|v) \tag{77}$$

$$\gamma_\tau^{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2|\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2') = \sum_{t,u}{}' \sum_{v,w}{}' \gamma_\tau^{\sigma_2}(tu|vw)\Phi_t^*(1')\Phi_u^*(2')\Phi_v(1)\Phi_w(2)$$

$$\gamma_\tau^{\sigma_2}(tu|vw) = \frac{1}{2\omega_s}\,\epsilon_{tu}\epsilon_{vw}\sum_{k,l,l'} c_k(s, m, n)\,\Delta_{\sigma_2}^{0,kll'}(tu|vw) \tag{78}$$

$$\gamma_\tau^{\sigma_3}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3|\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2', \boldsymbol{r}_3') = \sum_{\substack{t,u\\r}}{}' \sum_{\substack{v,w\\y}}{}' \gamma_\tau^{\sigma_3}(tur|vwy) \times$$

$$\Phi_t^*(1')\Phi_u^*(2')\Phi_r^*(3')\Phi_v(1)\Phi_w(2)\Phi_y(3)$$

$$\gamma_\tau^{\sigma_3}(tur|vwy) = \frac{1}{6\omega_s}\,\epsilon_{tur}\epsilon_{vwy}\sum_{kll'} c_k(s, m, n)\Delta_{\sigma_3}^{0,kll'}(tur|vwy) \tag{79}$$

$$\gamma_\tau^{\sigma_4}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \boldsymbol{r}_4|\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2', \boldsymbol{r}_3', \boldsymbol{r}_4') = \sum_{\substack{t,u\\r,s}}{}' \sum_{\substack{v,w\\y,z}}{}' \gamma_\tau^{\sigma_4}(turs|vwyz) \times$$

$$\times\,\Phi_t^*(1')\Phi_u^*(2')\Phi_r^*(3')\Phi_s^*(4')\Phi_v(1)\Phi_w(2)\Phi_y(3)\Phi_z(4)$$

$$\gamma_\tau^{\sigma_4}(turs|vwyz) = \frac{1}{24\omega_s}\,\epsilon_{turs}\epsilon_{vwyz}\sum_{kll'} c_k(s, m, n)\Delta_{\sigma_4}^{0,kll'}(turs|vwyz) \tag{80}$$

donde los determinantes Δ_{σ_1}, Δ_{σ_2}, ..., son los que, deduciéndose de los Δ anteriores, *corresponden* a la combinación σ, de forma que:

$$\Gamma_\tau(1|1') = \sum_{\sigma_1} \gamma_\tau^{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1|\boldsymbol{r}_1')\cdot\sigma_1$$

$$\Gamma_\tau(1, 2|1', 2') = \sum_{\sigma_2} \gamma_\tau^{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2|\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2')\cdot\sigma_2 \tag{81}$$

$$\Gamma_\tau(1, 2, 3|1', 2', 3') = \sum_{\sigma_3} \gamma_\tau^{\sigma_3}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3|\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2', \boldsymbol{r}_3')\cdot\sigma_3$$

$$\Gamma_\tau(1, 2, 3, 4|1', 2', 3', 4') = \sum_{\sigma_4} \gamma_\tau^{\sigma_4}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \boldsymbol{r}_4|\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2', \boldsymbol{r}_3', \boldsymbol{r}_4')\cdot\sigma_4$$

Se ha conseguido una representación de las matrices de densidad en la base de las Φ_i, puesto que las $\gamma_\tau^\sigma(\boldsymbol{r}_1, \ldots | \boldsymbol{r}_1', \ldots)$ están expresadas en función de ellas. Debido a que las Φ_i son las a_i y b_i (71), la representación está hecha en una base que no es ortogonal (6).

Cálculo de ω_s

Se puede considerar que los determinantes $\Delta^{0,kll'}$ provienen de las respectivas matrices $\boldsymbol{\Delta}^{0,kll'}$, y estas matrices, a su vez, se pueden escribir como una especie de productos directos entre la matriz de solapamiento espacial y las matrices de solapamiento de spin, que son las que varían:

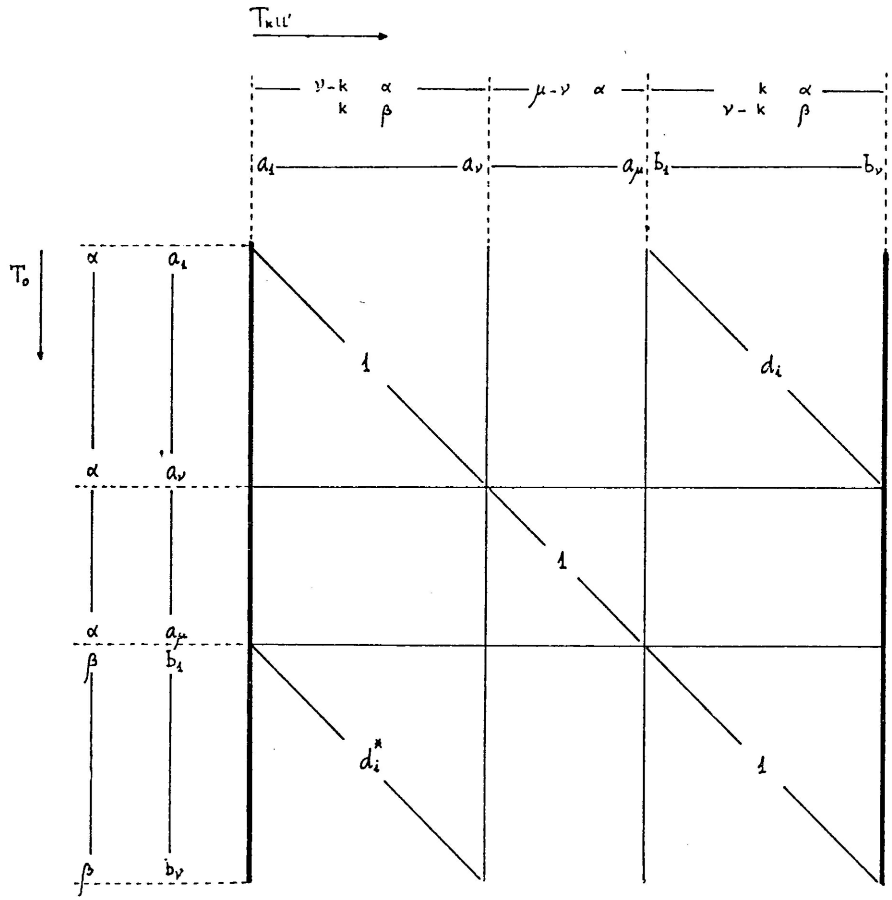
$$[\boldsymbol{\Delta}^{0,kll'}]_{ij} = [\mathbf{d}]_{ij} [\boldsymbol{\sigma}^{0,kll'}]_{ij}. \tag{82}$$

La matriz de solapamiento $\mathbf{d}$ es independiente de k, l, l' y está determinada por las condiciones de ortogonalidad (6). En el dibujo adjunto se puede apreciar su forma esquemática, indicándose también las funciones de spin para uso inmediato. Se ve que la parte central (región entre las filas y columnas ν y μ) tiene una diagonal principal constituida por una sucesión de «l», siendo el resto de dicha región elementos nulos.

Como para que $\Delta^{0,kll'}$ sea diferente de cero es necesario que no haya una columna o fila constituida por elementos nulos, en la región central es imperativo que $\boldsymbol{\sigma}^{0,kll'}$ tenga la diagonal principal formada por elementos no nulos. Puesto que los spines de T_0 en esta región son α, es necesario que los spines de $T_{kll'}$ sean también α, lo que significa que de los $\binom{\mu}{k}$ valores para l, sólo son aprovechables $\binom{\nu}{k}$. Esto da para $T_{kll'}$ la estructura siguiente: en las ν primeras funciones habrá $\nu - k$ alfas y k betas.

Las primeras ν funciones en T_0, asociadas con las ν primeras filas de $\boldsymbol{\Delta}^{0,kll'}$, son α, y las últimas ν funciones, asociadas con las últimas ν funciones de $\boldsymbol{\Delta}^{0,kll'}$ son β. Puesto que entre las primeras ν funciones de $\mathrm{T}_{kll'}$ hay $\nu - k$ alfas y k betas, cada una de las primeras ν columnas de $\boldsymbol{\Delta}^{0,kll'}$ tendrá un solo elemento no nulo: $\nu - k$ columnas, correspondientes a α, iguales a «l» en la porción izquierda superior y k columnas iguales a «d_i^*» en la porción izquierda inferior. En las últimas ν columnas ocurre algo similar: en la parte derecha superior hay $\nu - k$ columnas con «d_i» y en la derecha inferior k columnas iguales a «l».

Los efectos combinados de estas restricciones son que hay exactamente N elementos no nulos en cualquier $\boldsymbol{\Delta}^{0,kll'}$, cada uno en cada columna. Si $\boldsymbol{\Delta}^{0,kll'}$ es diferente de cero, también habrá un elemento no nulo en cada fila y, por tanto, una posibilidad única para l', para cada valor de l, contribuirá a un término no nulo.



Hemos obtenido un esquema del determinante $\Delta^{0,kll'}$. Para calcular su valor se recurre a la fórmula de Laplace:

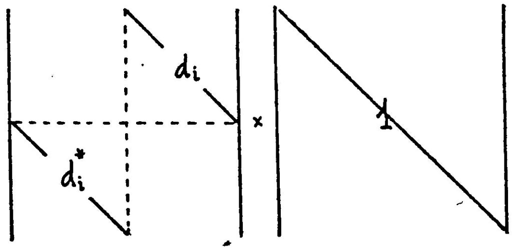
$$\Delta = \Sigma(-1)^{s+s'}\Delta^{p'q'\ldots t'}_{p\,q\,\ldots t}\Delta\binom{p'q'\ldots t'}{p\,q\,\ldots t}, \tag{83}$$

donde $\Delta^{p'q'\ldots t'}_{p\,q\,\ldots t}$ es el determinante obtenido suprimiendo las filas $p, q, \ldots, t$ y las columnas $p', q', \ldots, t'$ y el $\Delta\binom{p'q'\ldots t'}{p\,q\,\ldots t}$ el formado por las filas y columnas suprimidas. La suma se hace sobre las combinaciones principales k a k de los k índices $p', q', \ldots, t'$, de tal forma que $p' < q' < \ldots < t'$, tomados de 1, 2, 3, ..., N. Los índices p, q, ..., t son fijos. Por último:

$$\begin{aligned} s &= p + q + \ldots + t \\ s' &= p' + q' + \ldots + t' \end{aligned} \tag{84}$$

Ahora se escoge como índices p, q, ..., t las filas donde se encuentran las «d_i*» y «d_i». Como las columnas que hay que suprimir nos tienen que dar un determinante no nulo, es fácil darse cuenta de que la única combinación posible es $p'=p$; $q'=q$, ..., $t'=t$ y, por tanto, $(-1)^{s+s'}=1$:

$$\Delta\begin{pmatrix} p, q, \ldots, t \\ p, q, \ldots, t \end{pmatrix} \qquad \Delta^{p, q, \ldots, t}_{p, q, \ldots, t}$$

$\Delta^{0,kll'} =$  (85)

Queda por evaluar el primer determinante. Suprimiendo las últimas filas, donde se encuentran las «d_i^*», queda:

$$\Delta^{0,kll'}=(-1)^{1+2+\ldots+2k}\Delta(d_i^*)\Delta(d_i) \tag{86}$$

Como

$$1+2+3+\ldots+2k=2k^2+k, \qquad (-1)^{1+2+\ldots+2k}=(-1)^k$$

y se obtiene:

$$\Delta^{0,kll'}=(-1)^k\prod_i |d_i|^2 \tag{87}$$

donde hay k factores $|d_i|^2$ que vienen determinados por el valor de l. Llamando:

$$A_k=\sum_l \left\{ \prod_i |d_i|^2 \right\} \tag{88}$$

en donde este A_k viene definido (Hardisson y Harriman, 1967) por:

$$\prod_{i=1}^{\nu}(1+d_i^2x)=\sum_{k=0}^{\nu} A_k x^k \tag{89}$$

para cualquier valor de x. Luego:

$$\omega_s=\sum_{k=0}^{\nu} c_k(s, m, n)\sum_l \Delta^{0,kll}=\sum_{k=0}^{\nu}(-1)^k c_k(s, m, n)A_k \tag{90}$$

ya que l' viene condicionado por l.

5

Matrices de densidad de transición y resultados

Siguiendo un método muy similar al anterior se evalúan las matrices de densidad de transición, en función de nuevos parámetros definidos a partir de las «d_i». Estos parámetros y sus combinaciones se encuentran en Hardisson y Harriman, 1967, tablas V, VIA y VIB.

Este método nos da las componentes de la matriz de densidad de primer orden y de segundo orden (al utilizar las expresiones 77-81), en función de los orbitales correspondientes a_i, b_i, que no es una base conveniente porque no es ortogonal y es difícil de determinar en la práctica. Por eso se expresan los resultados de la matriz de densidad de segundo orden en función del conjunto ortogonal de orbitales φ_i, que son las funciones propias de la matriz de densidad de carga:

$$\rho^0 = \gamma^{++} + \gamma^{--} \tag{91}$$

y que tienen la propiedad de ser iguales en el estado proyectado y en el no proyectado (Harriman, 1964). La transformación a efectuar es:

$$\varphi_i = \frac{1}{\sqrt{2(1+d_i)}}(a_i + b_i); \qquad \varphi_{N-i+1} = \frac{1}{\sqrt{2(1+d_i)}}(a_i - b_i) \tag{92}$$

También se demuestra que los «d_i» se obtienen a partir de los correspondientes valores propios antes de la proyección:

$$d_i = \frac{1}{2}(\lambda_i - \lambda_{N-i+1}) \tag{93}$$

siempre que se ordenen de forma que $\lambda_{k+1} \leqslant \lambda_k$.

Los resultados finales para los componentes de la matriz de densidad de segundo orden (los de primer orden están expresados en función de las a_i, b_i en Harriman, 1964) se expresan ahora así:

$$\gamma_\tau^\sigma(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_2 | \boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2') = \sum_{\substack{i,j\\k,l}} \gamma_{ijkl}\varphi_i(\boldsymbol{r}_1)\varphi_j(\boldsymbol{r}_2)\varphi_k^*(\boldsymbol{r}_1')\varphi_l^*(\boldsymbol{r}_2') \tag{94}$$

teniendo en cuenta que, por simetría:

$$\gamma_{ijkl} = \epsilon_1 \gamma_{klij} = \epsilon_2 \gamma_{jilk} \tag{95}$$

donde $\epsilon_1 = -1$ para T_1^0 y $+1$ para todos los demás; $\epsilon_2 = -1$ para $V_1^0(-)$ y T_1^0 y $+1$ para todos los demás. Los γ_{ijkl} se dan en la tabla IV de Hardisson y Harriman, 1967.

REFERENCIAS

A continuación se cita solamente la bibliografía utilizada en la redacción de este trabajo:

1. HARDISSON, A., y HARRIMAN, J. E.: *J. Chem. Phys.* **46**, 3639 (1967).
2. HARRIMAN, J. E.: «Technical Note 97 — Uppsala Quantum Chemistry Group, 1963.
3. HARRIMAN, J. E.: *J. Chem. Phys.* **40**, 2827 (1964).
4. MCWEENY, R., y MIZUNO, Y.: *Proc. Roy. Soc.* (Londres) **A259**, 554 (1961).

TABLA I

$[S_\mu, F^\pi_\kappa]$ y $[S_\mu, F^{\pi\tau}_{\kappa\lambda}]$

	$S_\mu = S_z$	S_+	S_-
F_z	0	$-F_+$	F_-
F_+	F_+	0	$-2F_z$
F_-	$-F_-$	$2F_z$	0
F_{0z}	0	$-F_{0+}$	F_{0-}
F_{z0}	0	$-F_{+0}$	F_{-0}
F_{0+}	F_{0+}	0	$-2F_{0z}$
F_{+0}	F_{+0}	0	$-2F_{z0}$
F_{0-}	$-F_{0-}$	$2F_{0z}$	0
F_{-0}	$-F_{-0}$	$2F_{z0}$	0
F_{zz}	0	$-(F_{+z}+F_{z+})$	$F_{-z}+F_{z-}$
F_{++}	$2F_{++}$	0	$-2(F_{z+}+F_{+z})$
F_{--}	$-2F_{--}$	$2(F_{z-}+F_{-z})$	0
F_{z+}	F_{z+}	$-F_{++}$	$-2(F_{zz}-F_{-+})$
F_{+z}	F_{+z}	$-F_{++}$	$-2(F_{zz}-F_{+-})$
F_{z-}	$-F_{z-}$	$2(F_{zz}-F_{+-})$	F_{--}
F_{-z}	$-F_{-z}$	$2(F_{zz}-F_{-+})$	F_{--}
F_{+-}	0	$2F_{+z}$	$-2F_{z-}$
F_{-+}	0	$2F_{z+}$	$-2F_{-z}$

TABLAS II Y III

En estas tablas, cada conmutador es igual a:

$$\sum_{\kappa,\pi} F^{\pi}_{\kappa} C^{\pi}_{\kappa}; \qquad \sum_{\substack{\kappa,\lambda \\ \pi,\tau}} F^{\pi\tau}_{\kappa\lambda} C^{\pi\tau}_{\kappa\lambda}$$

respectivamente, donde los coeficientes C son los operadores de spin en la columna correspondiente opuesta a F^{π}_{κ} y $F^{\pi\tau}_{\kappa\lambda}$. Los signos superiores se corresponden, lo mismo que los inferiores.

TABLA II

	$A_1=[S^2,\Omega_1]$	$B_1=[S^2,[S^2,\Omega_1]]$	$C_1=[S^2,[S^2,[S^2,\Omega_1]]]$
F^z_z	2	$4(S^2-S_z^2+1)$	$8(2S^2-S_z^2+1)$
$F^z_\pm$	$\mp S_\mp$	$-2S_\mp(S_z\pm 1)$	$\mp 4S_\mp(S^2\pm S_z+1)$
$F^\pm_z$	$\mp 2S_\pm$	$-4S_\pm(S_z\pm 2)$	$\mp 8S_\pm(S^2\pm S_z+2)$
$F^\pm_\pm$	$\pm 2(S_z\pm 1)$	$2S^2-2S_z(S_z\pm 1)+4(S_z\pm 1)^2$	$\pm 4S^2(2S_z\pm 3)+4(S_z\pm 1)(S_z\pm 2)$
$F^\pm_\mp$	0	$-2S_\pm^2$	$-4S_\pm^2$

En la tabla III, que se da en la página siguiente, faltan los términos siguientes del conmutador D_2:

$F^{\pm\pm}_{\mp z}+F^{\pm\pm}_{z\mp}$	$24S^3_\pm(2S_z\pm 9)$
$F^{\pm\pm}_{\mp\mp}$	$24S^4_\pm$
$F^{z\pm}_{\mp\mp}+F^{\pm z}_{\mp\mp}$	$24S^3_\pm(S_z\mp 1)$

TABLA III

	$A_2=[S^2, \Omega_2]$	$B_2=[S^2, [S^2, \Omega_2]]$	$C_2=[S^2, [S^2, [S^2, \Omega_2]]]$	$D_2=[S^2, [S^2, [S^2, [S^2, \Omega_2]]]]$
$F^{0z}_{0z}+F^{z0}_{z0}$	2	$4(S^2-S_z^2+1)$	$8(2S^2-S_z^2+1)$	$-16[S^4-S^2(S_z^2-3)-(S_z^2-1)]$
$F^{0z}_{0\pm}+F^{z0}_{\pm 0}$	$\mp S_{\mp}$	$-2S_{\mp}(S_z\pm 1)$	$\mp 4S_{\mp}(S^2\pm S_z+1)$	$\mp 8S_{\mp}[\pm S^2(S_z\pm 2)+(S_z\pm 1)]$
$F^{0\pm}_{0z}+F^{\pm 0}_{z0}$	$\mp 2S_{\pm}$	$-4S_{\pm}(S_z\pm 2)$	$\mp 8S_{\pm}(S^2\pm S_z+2)$	$\mp 16S_{\pm}[\pm S^2(S_z\pm 3)\pm(S_z\pm 2)]$
$F^{0\pm}_{0\pm}+F^{\pm 0}_{\pm 0}$	$\pm 2(S_z\pm 1)$	$2(S^2+S_z^2\pm 3S_z+2)$	$\pm 4S^2(2S_z\pm 3)+4(S_z\pm 1)(S_z\pm 2)$	$8[S^4+S^2(S_z^2\pm 5S_z+5)+(S_z^2\pm 3S_z+2)]$
$F^{0\pm}_{0\mp}+F^{\pm 0}_{\mp 0}$	0	$-2S^2_{\pm}$	$-4S^2_{\pm}$	$-8S^2_{\pm}(S^2+1)$
F^{zz}_{zz}	4	$8(S^2-S_z^2+3)$	$16(8S^2-7S_z^2+9)$	$32[S^2(4S^2-7S_z^2+41)+3S_z^4-28S_z^2+27]$
$F^{zz}_{z\pm}+F^{zz}_{\pm z}$	$\mp S_{\mp}$	$-2S_{\mp}(S_z\pm 5)$	$\mp 4S_{\mp}(4S^2-3S_z^2\pm 10S_z+17)$	$\mp 8S_{\mp}[\pm S^2(7S_z\pm 36)\mp S_z(6S_z^2\pm 12S_z-43)+53]$
$F^{zz}_{+-}+F^{zz}_{-+}$	-1	$-2(S^2-S_z^2+3)$	$-4(S^2-7S_z+9)$	$-8[S^2(4S^2-7S_z^2+41)+3S_z^4-28S_z^2+27]$
$F^{\pm\pm}_{\pm\pm}$	$-2(2S_z\pm 3)$	$4(S^2+3S_z^2\pm 11S_z+9)$	$\pm 40S^2(S_z\pm 2)\pm 8S_z(3S_z^2\pm 21S_z+44)\pm 216$	$8S^2(5S^2+24S_z^2 114S_z+128)+8S_z(3S_z^3 44S_z^2+135S_z 304)+1296$
$F^{\pm\pm}_{z\pm}+F^{\pm\pm}_{\pm z}$	$\mp 2S_{\pm}$	$-4S_{\pm}(3S_z\pm 7)$	$\mp 4S_{\pm}(5S^2+9S_z^2\pm 49S_z+68)$	$-16S_{\pm}[S^2(12S_z\pm 35)+S_z(3S_z^2\pm 35S_z+122)\pm 133]$
$F^{z\pm}_{z\pm}+F^{\pm z}_{\pm z}$	$\pm 2(S_z\pm 2)$	$2(3S^2-S_z^2\pm 7S_z+10)$	$\pm 8S^2(4S_z\pm 11)\mp 8S_z(3S_z^2\pm 5S_z-11)+112$	$8S^2(9S^2-S_z^2\pm 63S_z+113)-8S_z(6S_z^3\pm 42S_z^2+49S_z\mp 67)+656$
$F^{z\pm}_{\pm\pm}+F^{\pm z}_{\pm\pm}$	$\mp S_{\mp}$	$-2S_{\mp}(3S_z\pm 4)$	$\mp 2S_{\mp}(5S^2+9S_z^2\pm 33S_z+26)$	$\mp S_{\mp}[\pm 8S^2(12S_z\pm 23)\pm 24S_z(S_z^2\pm 9S_z+21)+320]$
$F^{z\pm}_{\mp\pm}+F^{\pm z}_{\pm\mp}$	$\pm S_{\pm}$	$2S_{\pm}(S_z\pm 4)$	$\pm 2S_{\pm}(5S^2-3S_z^2\pm 5S_z+26)$	$\pm S_{\pm}[\pm 8S^2(4S_z\pm 23)\mp 8S_z(3S_z^2\pm 15S_z-1)+320]$
$F^{z\pm}_{\pm z}+F^{\pm z}_{z\pm}$	2	$4(S^2-S_z^2\pm 2S_z+4)$	$\pm 4S^2(6S_z\pm 19)\mp 4S_z(6S_z^2\pm 11S_z-19)+104$	$16S^2(4S^2-S_z^2\pm 29S_z+54)-16S_z(3S_z^3\pm 21S_z^2+25S_z\mp 32)+640$
$F^{z\pm}_{zz}+F^{\pm z}_{zz}$	$\mp 2S_{\pm}$	$-4S_{\pm}(S_z\pm 6)$	$\mp 8S_{+}(4S^2-3S_z^2\pm 4S_z+24)$	$\mp S_{\mp}[16S^2(\pm 7S_z+43)\mp 16S_z(6S_z^2\pm 30S_z-1)+1248]$
$F^{+-}_{\substack{+z\\z-}}+F^{-+}_{\substack{z+\\-z}}$	$\pm 2S_{\mp}$	$4S_{\mp}(S_z\pm 3)$	$\pm 4S_{\mp}(5S^2-3S_z^2\pm 11S_z+18)$	$\pm S\ \ [\pm 16S^2(4S_z\pm 19)\mp 16S_z(3S_z^2\pm 6S_z-22)+432]$
$F^{+-}_{zz}+F^{-+}_{zz}$	-4	$-8(S^2-S_z^2+3)$	$-16(8S^2-7S_z^2+9)$	$-32[S^2(4S^2-7S_z+41)+3S_z^4-28S_z^2+27]$
$F^{+-}_{+-}+F^{-+}_{-+}$	2	$4(S^2-S_z^2+2)$	$8(5S^2-4S_z^2+5)$	$8[S^2(5S^2-8S_z^2+44)+3S_z^4-29S_z^2+28]$
$F^{zz}_{\pm\pm}$	0	0	$\pm 4S^2_{\mp}(3S_z\pm 4)$	$8S^2_{\mp}(4S^2+3S_z^2\pm 15S_z+13)$
$F^{\pm\pm}_{zz}$	0	0	$\pm 16S^2_{\pm}(3S_z\pm 10)$	$32S^2_{\pm}(4S^2+3S_z^2\pm 26S_z+55)$
$F^{\pm\pm}_{\mp\pm}+F^{\pm\pm}_{\pm\mp}$	0	0	$\mp 4S^2_{\pm}(3S_z\pm 10)$	$-8S^2(4S^2+3S_z^2\pm 26S_z+55)$
$F^{z\pm}_{\mp z}+F^{\pm z}_{z\mp}$	0	0	$-44S^2_{\pm}$	$-16S^2_{\pm}(4S^2-3S_z^2\mp 6S_z+19)$
$F^{z\pm}_{\pm\mp}+F^{\pm z}_{\mp\pm}$	0	0	$\pm 2S_{\pm}(3S^2-3S_z^2\pm 3S_z+22)$	$\pm S_{\pm}[\pm 8S^2(3S_z\pm 20)\mp 24S_z^2(S_z\pm 5)+304]$
$F^{z\pm}_{z\mp}+F^{\pm z}_{\mp z}$	0	0	$-40S^2_{\pm}$	$-8S^2_{\pm}(7S^2-6S_z^2\mp S_z+37)$
$F^{+-}_{\pm\pm}+F^{-+}_{\pm\pm}$	0	0	$\mp 4S^2_{\mp}(3S_z\pm 4)$	$-8S^2_{\mp}(4S^2+3S_z^2\pm 15S_z+13)$
$F^{+-}_{\substack{z+\\-z}}+F^{-+}_{\substack{+z\\z-}}$	0	0	$\mp 4S_{\mp}(3S^2-3S_z^2\pm 9S_z+16)$	$\pm 16S_{\mp}[\pm S^2(3S_z\pm 17)\mp S_z(3S_z^2\pm 6S_z-21)+26]$
$F^{+-}_{-+}+F^{-+}_{+-}$	0	0	$8(3S^2-3S_z^2+4)$	$8[S^2(3S^2-6S_z^2+38)+3S_z^4-27S_z^2]+208$