



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

INCLUSIÓN DE CORRELACIÓN DINÁMICA EN EL MÉTODO DE ÁTOMOS
CUÁNTICOS INTERACTUANTES MEDIANTE EL LAGRANGIANO DE
CÚMULOS ACOPLADOS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. FERNANDO JOSÉ HOLGUÍN GALLEGO

TUTOR: Dr. TÓMAS ROCHA RINZA

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, 2017

DICIEMBRE



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**INCLUSIÓN DE CORRELACIÓN DINÁMICA EN EL MÉTODO DE ÁTOMOS
CUÁNTICOS INTERACTUANTES MEDIANTE EL LAGRANGIANO DE
CÚMULOS ACOPLADOS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

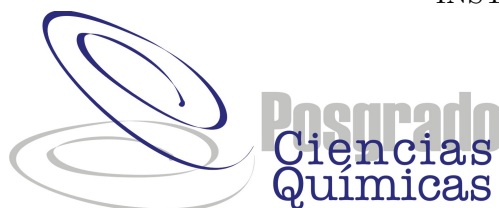
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. FERNANDO JOSÉ HOLGUÍN GALLEGO

TUTOR: Dr. TÓMAS ROCHA RINZA

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM



CIUDAD DE MÉXICO, 2017

A mis padres

Consuelo Gallego, Mario Holguin y Josefa Salamanca por su inagotable amor.

Esta tesis se llevó a cabo en el departamento de Fisicoquímica, Instituto de Química, UNAM bajo la dirección del Dr. Tomás Rocha Rinza.

Los resultados parciales de este trabajo de investigación fueron presentados en:

- Simposio Interno del Instituto de Química, UNAM, Ciudad de México del 8 al 10 de junio de 2015. Título: Inclusión de correlación dinámica en el método de átomos cuánticos interactuantes mediante el Lagrangiano de cúmulos acoplados.
- XIV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, Tonalá, Jalisco del 19 al 21 de noviembre de 2015. Título: Inclusión de correlación dinámica en el método de átomos cuánticos interactuantes mediante el Lagrangiano de cúmulos acoplados.

Los resultados obtenidos de este trabajo de investigación fueron presentados en:

- 75 Aniversario del Instituto de Química, UNAM, Ciudad de México del 5 al 8 de abril de 2016. Título: Electron correlation in the interacting quantum atoms partition via coupled-cluster Lagrangian densities.
- Simposio: Frontiers in Computational Chemistry 2016, Ciudad de México de 24 al 25 de agosto de 2016. Título: Interacting Quantum Atoms Energy Partition Including Electron Correlation.
- Artículo: F. J. Holguín-Gallego, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, E. Francisco, T. Rocha-Rinza, M. Pendás, Electron Correlation in the Interacting Quantum Atoms Partition via Coupled-Cluster Lagrangian Densities, *J. Comput. Chem.* **2016** , 37 , 1753-1765.

Agradecimientos

Agradezco a:

- La Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a su Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, sus docentes y todos sus trabajadores por permitirme formarme como Doctor en Ciencias.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de doctorado número 288853 y por el financiamiento para este trabajo de investigación mediante el proyecto de ciencia básica 253776.
- La Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) y su Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por la beca de obtención de grado mediante el proyecto IN209715.
- La Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) por los recursos de supercómputo a través del proyecto LANCAD/UNAM/DGTIC/250.
- El comité tutor conformado por los doctores Renato Lemus Casillas, Jesús Hernández Trujillo y Tomás Rocha Rinza por sus importantes aportes al proyecto y a mi formación como Doctor

en Ciencias. Además, agradezco al Dr. Tomás por haberme recibido como su alumno de doctorado, por su constante apoyo y guía.

- Los doctores Ángel Martín Pendás y Evelio Francisco Miguelez por las opiniones y el soporte técnico en el método de átomos cuánticos interactuantes y en el programa PROMOLDEN.
- El Dr. Marco Antonio García Revilla por la instrucción en el manejo de PROMOLDEN en mi estancia en la Universidad de Guanajuato.
- El M. en C. Rodrigo Chávez Calvillo por la ayuda para obtener las amplitudes de cúmulos acoplados necesarias para la realización de este proyecto.
- Amigos y compañeros por su ayuda y apoyo: Alberto Fernández, Arturo Sauza, Eddy Francis Medina, Eduardo Hernández, Eduardo Romero, Eric Sánchez, Giovanni Carabalí, Isela Ruiz, Luis Polindara, Marco Tlatelpa, Mariano Sánchez, Víctor Aristizabal, Víctor Duarte, Víctor Mora y Wilmer Vallejo.
- Ruth Oropeza por su respaldo y amor.

Resumen

La división de la energía electrónica de átomos cuánticos interactuantes (IQA, por sus iniciales en inglés) es un método importante de análisis de la función de onda, el cual ha dado valiosas ideas acerca de diferentes sistemas y procesos en fisicoquímica. La mayoría de las aplicaciones IQA se han basado en aproximaciones que no incluyen correlación dinámica como en Hartree-Fock (HF) o correlación dinámica externa tal como en la teoría de campo autoconsistente con un espacio activo completo. Recientemente, se incluyó correlación dinámica en el método IQA por medio de densidades de transición Hartree-Fock/cúmulos acoplados (Chávez-Calvillo et al., *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1053*, 90–95). A pesar de la utilidad potencial de esta aproximación, esta tiene algunos inconvenientes, por ejemplo, no es consistente con el cálculo de propiedades con cúmulos acoplados (CC, por sus siglas en inglés) diferentes a la energía total electrónica. Para mejorar esta situación se implementó la partición de la energía IQA basada en matrices densidad de uno y dos electrones a partir del Lagrangiano de CC con excitaciones simples y dobles (CCSD, por sus siglas en inglés). El desarrollo presentado en este trabajo es probado e ilustrado con las moléculas de H₂, LiH, H₂O, N₂ y CO donde los resultados obtenidos de IQA bajo la consideración del Lagrangiano CCSD, de las densidades de transición HF/CC y de HF son críticamente analizados y comparados. Además, se pudo comprobar que el cálculo con el método de interacción de configuraciones para excitaciones simples y dobles es igual al del Lagrangiano CCSD para sistemas de dos electrones en este caso para la molécula de H₂. También fue posible calcular propiedades como el dipolo y el cuadrupolo eléctrico además de la energía electrónica total. También se calculó el efecto de la correlación electrónica en los diferentes componentes de la energía electrónica en la formación del cúmulo de van der Waals (H₂)₂ en forma de T y se examinó la sustitución nucleofílica bimolecular entre el ion fluoruro F⁻ y la molécula de fluorometano CH₃F. Se anticipa que la aproximación presentada en esta tesis proporcionará nuevas perspectivas en fenómenos fisicoquímicos en los que la correlación dinámica juegue un papel importante como en interacciones moleculares junto al enlace y a la reactividad química.

Abstract

The electronic energy partition established by the Interacting Quantum Atoms (IQA) approach is an important method of wavefunction analyses which has yielded valuable insights about different systems and processes in physical chemistry. Most of the IQA applications have relied upon approximations which do not include either dynamical correlation such as Hartree-Fock (HF) or external dynamical correlation like Complete Active Space Self-Consistent Field theory. Recently, dynamical correlation was included in the IQA method by means of HF/Coupled-Cluster (CC) transition densities (Chávez-Calvillo et al., *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1053*, 90–95). Despite the potential utility of this approach, it has a few drawbacks e.g. it is not consistent with the calculation of CC properties different from the total electronic energy. To improve this situation, we implemented the IQA energy partition based on CC singles and doubles (CCSD) Lagrangian one- and two-electron orbital density matrices. The development presented in this work is tested and illustrated with the H₂, LiH, H₂O, N₂ and CO molecules for which the IQA results obtained under the consideration of (i) the CC Lagrangian, (ii) HF/CC transition densities and (iii) HF are critically analyzed and compared. Furthermore, we verified that the singles and doubles configuration interaction method yields equivalent results to those computed with CCSD Lagrangian densities in two-electron systems such as the hydrogen molecule. We also computed one-electron properties such as the electronic dipole and quadrupole moment using CCSD Lagrangian density matrices. Additionally, we examined the effect of the dynamical correlation in the different components of the electronic energy in the formation of the T-shaped (H₂)₂ van der Waals cluster and the bimolecular nucleophilic substitution between fluorine ion F⁻ and fluoromethane molecule CH₃F. We anticipate that the approach put forward in this thesis will provide new insights on subjects in physical chemistry wherein dynamical correlation plays an important role like molecular interactions along with chemical bonding and reactivity.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	III
Abstract	IV
Índice general	v
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	VIII
Lista de acrónimos	XI
1. Introducción y motivación	1
2. Marco teórico	4
2.1. Matrices de densidad	4
2.1.1. Funciones de densidad en una representación de espín orbitales	10
2.2. Átomos cuánticos interactuantes	13
2.3. Teoría de cúmulos acoplados	17

2.4. Densidades de transición	20
2.5. Teorema de Hellmann-Feynman: cálculo de propiedades moleculares	22
2.6. Lagrangiano de cúmulos acoplados	27
2.6.1. Matrices de densidad Lagrangianas	30
3. Objetivos generales	34
4. Metodología y detalles computacionales	35
5. Resultados y discusión	43
5.1. Elementos de la matriz relajada de dos electrones	43
5.2. Aplicación a sistemas moleculares	63
5.3. Dímero de H ₂ en forma de T	69
5.4. Sustitución nucleofílica bimolecular entre el fluorometano y el ion fluoruro	74
6. Conclusiones y perspectivas	78
A. Coordenadas xyz de los sistemas estudiados en esta tesis	80
B. Artículo. Electron Correlation in the Interacting Quantum Atoms Partition via Coupled-Cluster Lagrangian Densities	84
Bibliografía	98

Índice de figuras

- 5.1. Dímero de H_2 en forma de T. Los átomos de hidrógeno en el tallo se distinguen entre sí por las etiquetas “superior” e “inferior”. Los átomos de la molécula denominada como “cima” son equivalentes porque existen operaciones de simetría que los interconvierten entre sí. Esta situación no ocurre para los átomos que forman el “tallo”. 69
- 5.2. Perfil de energía de la sustitución nucleofílica bimolecular $F^- + CH_3-F \longrightarrow F-CH_3 + F^-$. El mínimo y el máximo en la curva de energía potencial representan el cúmulo molecular $F^- \cdots CH_3F$ y el estado de transición $[F \cdots CH_3 \cdots F]^-$ respectivamente. 74

Índice de tablas

4.1. Grados de excitación del operador general \hat{E}_{pq} , donde p y q pueden ser orbitales ocupados (i, j, \dots) o virtuales (a, b, \dots).	38
4.2. Posibles combinaciones para alcanzar los grados de excitación uno y dos a través del producto de los operadores $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}$, donde se utilizan los grados de excitación mostrados en la Tabla 4.1.	38
5.1. Energías electrónicas totales de las especies H_2 , LiH , H_2O , N_2 y CO calculadas con los programas MOLPRO, IMOLINT y PROMOLDEN. Los valores están reportados en unidades atómicas.	63
5.2. Valores de $\langle \mu_z \rangle$ y $\langle \Theta_{\alpha\alpha} \rangle$ calculados con (i) MOLPRO y con (ii) matrices de un electrón obtenidas con la expresión (2.103) e IMOLINT. La letra α indica un componente cartesiano. En el caso de moléculas lineales, α denota la componente z mientras que para la molécula de agua indica a z y a y en las filas superior e inferior respectivamente. Cada momento multipolar es calculado con respecto al origen de las coordenadas (las cuales se muestran en el Apéndice A). Los valores están reportados en unidades atómicas.	64

- 5.3. Valores experimentales^[42] de $\langle \mu_z \rangle$ y $\langle \Theta_{\alpha\alpha} \rangle$. La letra α indica un componente cartesiano. En el caso de moléculas lineales, α denota la componente z mientras que para la molécula de agua indica a z y a y en las filas superior e inferior respectivamente. Los valores están reportados en unidades atómicas. 65
- 5.4. Energías intraatómicas y de interacción obtenidas con las matrices de uno y dos electrones del Lagrangiano de cúmulos acoplados, densidades de transición HF/CC y HF para las moléculas H₂, LiH, H₂O, N₂ y CO. Las etiquetas A y B representan a los átomos de menor y mayor masa respectivamente. El valor superior (inferior) de la energía de interacción en la molécula del agua corresponde a $E_{\text{int}}^{\text{OH}}$ ($E_{\text{int}}^{\text{HH}}$). Los valores están reportados en unidades atómicas. 66
- 5.5. Partición de la energía electrónica mediante el método de IQA para la especie de dos electrones H₂ basada en la función de onda FCI y el Lagrangiano de cúmulos acoplados (CCSD/Lag). Los valores están reportados en unidades atómicas. 68
- 5.6. Energías de deformación e interacción en la partición de la energía electrónica IQA para la formación del dímero de hidrógeno en forma de T calculadas usando HF y matrices Lagrangianas de cúmulos acoplados. Los valores de las energías son reportados en kcal/mol mientras que los índices de deslocalización $\delta(A, B)$ están dados en unidades atómicas. 73
- 5.7. Energías de deformación e interacción en la formación del cúmulo de van der Waals F⁻ ···CH₃F y el estado de transición [F ···CH₃ ···F]⁻. También se reportan los componentes clásicos y de intercambio-correlación de las energías de interacción IQA. Los valores están reportados en unidades atómicas. 76

-
- 5.8. Cargas QTAIM para CH_3F , el cúmulo molecular $\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{F}$ y el estado de transición $[\text{F} \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{F}]^-$ involucrados en la sustitución nucleofílica bimolecular $\text{F}^- + \text{CH}_3-\text{F} \longrightarrow \text{F}-\text{CH}_3 + \text{F}^-$. Las etiquetas $-\text{F}$ y F^- se refieren al átomo de flúor enlazado covalentemente al átomo carbono y al ion fluoruro respectivamente. Los datos están dados en unidades atómicas. 77
- A.1. Coordenadas cartesianas de los sistemas moleculares H_2 , LiH , H_2O , N_2 y CO examinados en este trabajo. Estas coordenadas son resultado de las optimizaciones de la geometría con CCSD/cc-pVDZ . Los valores están reportados en unidades atómicas. 80
- A.2. Coordenadas cartesianas del cúmulo de van der Waals del dímero de hidrógeno en forma de T. Estas coordenadas fueron optimizadas mediante la aproximación $\text{CCSD}/6-311++\text{G}(2\text{d},2\text{p})$. Los datos están dados en unidades atómicas. 82
- A.3. Coordenadas cartesianas de la molécula de fluorometano, el cúmulo molecular $\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{F}$ y el estado de transición $[\text{F} \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{F}]^-$ considerado en la reacción de sustitución nucleofílica bimolecular estudiada en esta tesis. Las coordenadas fueron obtenidas a partir de optimizaciones de geometría con la aproximación $\text{CCSD}/6-31\text{G}^*$. Los valores están reportados en unidades atómicas. 82

Lista de acrónimos

BCH:	Baker-Campbell-Hausdorff
CC:	Coupled Cluster
CCD:	Coupled Cluster Doubles
CCSD:	Coupled Cluster Singles and Doubles
CISD:	Configuration Interaction Singles and Doubles
FCI:	Full Configuration Interaction
HF:	Hartree-Fock
IQA:	Interacting Quantum Atoms
QTAIM:	Quantum Theory of Atoms in Molecules
RHF:	Restricted Hartree-Fock

Capítulo 1

Introducción y motivación

La topología químico cuántica^[1] recupera ideas y conceptos químicos a partir del estudio de las propiedades topológicas de campos escalares como la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. El método de átomos cuánticos interactuantes (IQA, por sus iniciales en inglés) es una partición de la energía electrónica construida con base en la matriz densidad reducida de primer orden, $\rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1)$ y la densidad de pares $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ^[2,3], que ha llegado a ser un método importante dentro de la topología químico cuántica.

La partición IQA ha dado información valiosa en diferentes sistemas y fenómenos en química como por ejemplo en:

- la naturaleza en enlaces covalentes^[4,5], metálicos^[6-8], e interacciones no covalentes^[9-15],
- estados excitados^[16-18],
- el origen de los efectos estéricos^[19-21],
- enlaces en moléculas diatómicas^[10,22-26],
- reacciones de isomerización y de disociación^[10,12,26].

Dicha información se obtiene a través del análisis de las contribuciones a la energía total debida a cada átomo y la interacción entre dichos átomos en la molécula, de las cargas atómicas, de los índices de localización y deslocalización.

Inicialmente, la partición de la energía IQA^[22] fue implementada con base en los métodos (i) Hartree-Fock (HF), (ii) campo autoconsistente con un espacio activo completo, y (iii) interacción de configuraciones completa (FCI, por sus siglas en inglés) y truncada. Por ello, es deseable acoplar la partición de IQA con métodos de estructura electrónica correlacionados y consistentes en tamaño, diferentes a FCI que puedan ser aplicados a una variedad de moléculas y cúmulos moleculares.

Un ejemplo de ello, es el trabajo de Chávez-Calvillo *et al.*^[27] quienes consideraron densidades de transición HF/cúmulos acoplados (CC, por sus iniciales en inglés), para incluir la correlación^a dinámica en la partición de la energía electrónica IQA.

Pese a su accesibilidad y potencial utilidad, las matrices de uno y dos electrones $\{\mathbf{D}^{\mathbf{I}}, \mathbf{d}^{\mathbf{I}}\}$ tienen un par de inconvenientes:

- La correlación dinámica afecta la densidad reducida de primer orden (y por lo tanto la distribución electrónica) solamente a través de las amplitudes simples. Esto significa que los cambios en $\varrho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1)$ después de considerar la correlación dinámica se espera que sean pequeños aún para sistemas fuertemente correlacionados: un cálculo CC puede ser considerado poco fiable cuando la cantidad

$$\mathcal{S}_1 = \frac{\|\mathbf{t}_1\|}{\sqrt{N_{\text{corr}}}},$$

^aLa correlación se divide en correlación dinámica, originada por la repulsión coulombica entre los electrones, y en estática, la cual se debe a la existencia de configuraciones electrónicas degeneradas o cuasidegeneradas. La correlación estática fue incluida en la partición de la energía IQA desde sus inicios a través del método de campo autoconsistente con un espacio activo completo.

es mayor que 0.02^b (\mathbf{t}_1 representa el vector de amplitudes simples del operador de excitación \hat{T}_1 y $\sqrt{N_{\text{corr}}}$ es el número de electrones correlacionados o electrones de valencia).^[29]

- Las matrices de uno y dos electrones calculadas con densidades de transición HF/CC no son congruentes con cálculos de propiedades monoeléctricas y bielectrónicas de cúmulos acoplados. En efecto, el cálculo de propiedades está basado en densidades Lagrangianas consistentes con el teorema de Hellmann-Feynman y por lo tanto útiles para el cálculo de propiedades moleculares, en contraste con las densidades de transición HF/CC.

Dadas estas desventajas de la inclusión de correlación dinámica en la partición de la energía electrónica IQA mediante densidades de transición HF/CC, se planteó un proyecto con el objetivo de obtener las matrices de uno y dos electrones a partir del Lagrangiano CC y así, llevar a cabo la división de la energía electrónica IQA con los campos escalares $\varrho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ y $\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ resultantes.

Esta tesis se divide de la siguiente manera. Primeramente, se discute el marco teórico subyacente a la obtención de la matriz densidad reducida de primer orden y de la densidad de pares a partir del Lagrangiano de cúmulos acoplados. En particular, se considera brevemente la inclusión de correlación dinámica en IQA mediante densidades de transición HF/CC. Después, se mencionan los detalles computacionales para la ilustración de la metodología implementada en este trabajo. Luego, se reportan los resultados de la partición de la energía electrónica IQA con el enfoque planteado en esta tesis en sistemas moleculares, un cúmulo de van der Waals y una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular. Finalmente, se dan las conclusiones de este trabajo y las perspectivas del mismo.

^bEsta regla se determinó de manera empírica. Se ha usada tanto para sistemas de capa abierta^[28] o cerrada^[29,30], con elementos de transición^[31] hasta con alrededor de cincuenta electrones de valencia y en general, en moléculas pequeñas.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Matrices de densidad

Las funciones de onda electrónicas involucran las coordenadas espaciales y de espín de todos los electrones del sistema. La correlación dinámica en moléculas y en cúmulos moleculares se puede tomar en cuenta mediante funciones de onda que consistan de combinaciones lineales de determinantes de Slater, que son construidos a partir de orbitales moleculares que a su vez son combinaciones lineales de orbitales atómicos.^[2]

La función de onda electrónica de un sistema de N electrones es en general un objeto muy complicado de analizar y visualizar. Este campo escalar depende de un conjunto de $3N$ coordenadas espaciales y de N coordenadas de espín. Por otro lado, la densidad electrónica independiente del espín sólo depende de las coordenadas de un solo punto en el espacio, por lo tanto esta es más fácil de examinar.

La función de onda para un sistema monoelectrónico es el espín orbital

$$\psi_A(\mathbf{x}) = \phi_A(\mathbf{r})\sigma(s), \quad (2.1)$$

donde \mathbf{x} representa las variables espaciales \mathbf{r} y de espín s , $\phi_A(\mathbf{r})$ es un orbital espacial y $\sigma(s)$ es una función de espín $\alpha(s)$ o $\beta(s)$.

La densidad de probabilidad del electrón en \mathbf{x} está dada por:

$$\varrho(\mathbf{x}) = \psi_A^*(\mathbf{x})\psi_A(\mathbf{x}) = |\psi_A(\mathbf{x})|^2, \quad (2.2)$$

que da lugar a

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{probabilidad de encontrar un electrón en} \\ \text{el elemento de volumen } d\mathbf{x} \text{ centrado en } \mathbf{x} \end{array} \right) &= \varrho(\mathbf{x})d\mathbf{x} = |\psi_A(\mathbf{x})|^2d\mathbf{x} \\ &= |\phi_A(\mathbf{r})|^2|\sigma(s)|^2d\mathbf{r}ds. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Si sólo se está interesado en la posición del electrón, se puede integrar sobre la coordenada de espín^a y obtener la probabilidad de tener el electrón en un elemento de volumen $d\mathbf{r}$ centrado en \mathbf{r} con cualquier coordenada de espín,

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{probabilidad de encontrar al electrón en} \\ \text{el elemento de volumen } d\mathbf{r} \text{ centrado en} \\ \mathbf{r} \text{ con cualquier coordenada de espín} \end{array} \right) &= \left[\int ds \varrho(\mathbf{x}) \right] d\mathbf{r} = \underbrace{\left[\int ds |\sigma(s)|^2 \right]}_1 |\phi_A(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \\ &= |\phi_A(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

^aEn realidad dicha integración consta de una suma de únicamente dos sumandos, en vista de los valores posibles de la coordenada de espín de un electrón.

Extendiendo a N electrones tenemos que

$$\left(\begin{array}{l} \text{probabilidad de encontrar al electr3n 1 en el elemento de} \\ \text{volumen } d\mathbf{x}_1 \text{ centrado en } \mathbf{x}_1, \text{ al electr3n 2 en el elemento} \\ \text{de volumen } d\mathbf{x}_2 \text{ centrado en } \mathbf{x}_2, \text{ etc., simult3neamente} \end{array} \right) = \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (2.5)$$

Para obtener la probabilidad de que el electr3n 1 se encuentre en el elemento de volumen $d\mathbf{x}_1$ centrado en \mathbf{x}_1 independientemente de la posici3n y el esp3n del resto de electrones, se integra sobre las posiciones y espines de los dem3s electrones,

$$\left(\begin{array}{l} \text{probabilidad de encontrar al electr3n 1 en el elemento} \\ \text{de volumen } d\mathbf{x}_1 \text{ centrado en } \mathbf{x}_1 \text{ y los dem3s electrones} \\ \text{con coordenadas espaciales y de esp3n cualesquiera} \end{array} \right) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \int d\mathbf{x}_3 \dots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \right] d\mathbf{x}_1. \quad (2.6)$$

La probabilidad de encontrar cualquier electr3n de los N electrones que constituyen el sistema en el elemento de volumen $d\mathbf{x}_1$ centrado en \mathbf{x}_1 sin importar las posiciones y espines del resto de electrones, es N veces aquella para el electr3n 1. As3, la densidad de probabilidad de encontrar un electr3n en \mathbf{x}_1 es

$$\rho(\mathbf{x}_1) = N \int d\mathbf{x}_2 \int d\mathbf{x}_3 \dots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.7)$$

La indistinguibilidad de los electrones es tenida en cuenta por el factor N . Del mismo modo que para un sistema monoeléctrico (ecuación (2.4)), se tiene que

$$\varrho(\mathbf{r}_1) = \int ds_1 \varrho(\mathbf{x}_1), \quad (2.8)$$

es la probabilidad por unidad de volumen (densidad de probabilidad de algún electrón) en el punto \mathbf{r}_1 con cualquier coordenada de espín independientemente de las coordenadas espaciales y de espín de los demás $N - 1$ electrones. Esta es la densidad electrónica medida en cristalografía por medio de difracción de rayos X.

Se puede definir la densidad de probabilidad de encontrar dos electrones cualesquiera con coordenadas $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ como

$$\varrho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N - 1) \int d\mathbf{x}_3 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.9)$$

Esta función de dos partículas se conoce como densidad de pares y nos dice cómo se correlaciona el movimiento de los electrones como resultado de sus interacciones. La densidad de probabilidad de encontrar los electrones 1 y 2 en $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ con cualquier combinación de coordenadas de espín está dada por

$$\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N - 1) \int ds_1 \int ds_2 \int d\mathbf{x}_3 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.10)$$

Las funciones de densidad (2.8) y (2.10) se pueden utilizar para la obtención del valor promedio de un operador \hat{O} . Por ejemplo, el valor esperado de tal operador para un estado de un sistema

monoelectrónico con espín orbital $\psi(\mathbf{x})$ es

$$\langle \widehat{O} \rangle = \int d\mathbf{x} \psi^*(\mathbf{x}) \widehat{O}(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}). \quad (2.11)$$

Si \widehat{O} es un operador multiplicativo (por ejemplo, alguna función de las coordenadas espaciales) entonces podemos escribir

$$\langle \widehat{O} \rangle = \int d\mathbf{x} \widehat{O}(\mathbf{x}) \psi^*(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{x} \widehat{O}(\mathbf{x}) \varrho(\mathbf{x}). \quad (2.12)$$

En cambio, si el operador \widehat{O} no es multiplicativo (por ejemplo, que implique diferenciación o integración sobre coordenadas espaciales o de espín) no es posible usar la ecuación (2.12) ya que el operador debe actuar solamente sobre la función de onda no conjugada. No obstante, es posible reescribir la ecuación (2.12) como

$$\langle \widehat{O} \rangle = \int_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}} d\mathbf{x} \widehat{O}(\mathbf{x}) \psi^*(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}) = \int_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}} d\mathbf{x} \widehat{O}(\mathbf{x}) \varrho_1(\mathbf{x}; \mathbf{x}'), \quad (2.13)$$

donde \widehat{O} actúa sobre las coordenadas no primadas y se hace $\mathbf{x}' = \mathbf{x}$ antes de integrar. La función $\varrho_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ de la ecuación (2.13) se conoce como matriz densidad reducida de primer orden. Para un sistema monoelectrónico, la matriz densidad reducida de primer orden se define como $\varrho_1(\mathbf{x}; \mathbf{x}') = \psi^*(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x})$. Para el caso de un sistema con N electrones, se tiene que la matriz densidad reducida de primer orden es

$$\varrho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = N \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (2.14)$$

y para cualquier configuración de espín tenemos que

$$\varrho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) = N \int ds_1 \int ds'_1 \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.15)$$

Así, el valor esperado para un operador monoeléctrico (por ejemplo, la parte monoeléctrica del Hamiltoniano electrónico, $\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}}$) equivale a

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_i \hat{O}(\mathbf{x}_i) \right\rangle &= \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \sum_i \hat{O}(\mathbf{x}_i) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &= N \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{O}(\mathbf{x}_1) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &= N \int_{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1 \hat{O}(\mathbf{x}_1) \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &= \int_{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1 \hat{O}(\mathbf{x}_1) \varrho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1). \end{aligned} \quad (2.16)$$

El valor esperado de operadores bielectrónicos multiplicativos como la repulsión electrónica ($\hat{g}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = r_{ij}^{-1}$) está dado por

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{g}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \right\rangle &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \sum_{i \neq j} \hat{g}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &= \frac{1}{2} N(N-1) \int d\mathbf{x}_1 \cdots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{g}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \hat{g}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \varrho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2). \end{aligned} \quad (2.17)$$

De este modo, las expresiones (2.16) y (2.17) implican que el valor esperado del Hamiltoniano electrónico corresponde a^[2]

$$E = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \nabla^2 \varrho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) + \int d\mathbf{r}_1 \left(\sum_{A=1}^{N_{\text{núcleos}}} \frac{-Z_A}{r_{1A}} \right) \varrho(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 r_{ij}^{-1} \varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.18)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}},$$

donde $N_{\text{núcleos}}$ es el número de núcleos del sistema, Z_A es el número atómico del núcleo A ; r_{1A} , r_{ij} y r_{AB} son las distancias: del electrón 1 al átomo A , entre los electrones i y j y los átomos A y B respectivamente.

2.1.1. Funciones de densidad en una representación de espín orbitales

El formalismo de segunda cuantización es muy conveniente para la obtención de la representación de las funciones de densidad en términos de orbitales espaciales. En segunda cuantización, las funciones de onda son expresadas en términos de operadores de creación $\hat{a}_{p\sigma}^\dagger$ y aniquilación $\hat{a}_{p\sigma}$ que actúan sobre un estado vacío $|\text{vac}\rangle$.^b Para cada función espacial en la base orbital, $\{\phi_p(\mathbf{r})\}$, del sistema de interés, existen dos operadores de creación $\hat{a}_{p\alpha}^\dagger$ y $\hat{a}_{p\beta}^\dagger$ así como de aniquilación $\hat{a}_{p\alpha}$ y $\hat{a}_{p\beta}$. Los subíndices α y β designan a las funciones propias de los operadores del momento de espín \hat{S}^2 y \hat{S}_z para un sistema monoeléctrico.

La antisimetría de la función de onda se sigue del álgebra de estos operadores.^c Además, los

^bUn espín orbital ocupado es representado por $|\mathbf{k}\rangle = \hat{a}_{k\sigma}^\dagger |\text{vac}\rangle$; mientras que la remoción de ese mismo electrón se indica como $\hat{a}_{k\sigma} |\mathbf{k}\rangle = |\text{vac}\rangle$.

^cLas relaciones de anticonmutación:

$$\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\tau} + \hat{a}_{q\tau} \hat{a}_{p\sigma}^\dagger = \delta_{pq} \delta_{\sigma\tau}, \quad \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\tau}^\dagger + \hat{a}_{q\tau}^\dagger \hat{a}_{p\sigma}^\dagger = 0, \quad \hat{a}_{p\sigma} \hat{a}_{q\tau} + \hat{a}_{q\tau} \hat{a}_{p\sigma} = 0,$$

expresan la antisimetría de la función de onda, por ejemplo, $|\mathbf{k}\mathbf{l}\rangle = \hat{a}_{k\sigma}^\dagger \hat{a}_{l\tau}^\dagger |\text{vac}\rangle = -\hat{a}_{l\tau}^\dagger \hat{a}_{k\sigma}^\dagger |\text{vac}\rangle = -|\mathbf{l}\mathbf{k}\rangle$.

operadores monoeléctricos y bielectrónicos como la energía cinética, la atracción núcleo-electrón y la repulsión electrón-electrón son también construidos a partir de operadores de creación y aniquilación. También se requieren de los elementos de matriz de los operadores correspondientes en primera cuantización, en la base de espín orbitales subyacentes al espacio de Fock de interés.^[32]

Considérese un operador Hermítico $\widehat{\Omega}$ independiente de las coordenadas de espín, constituido por una parte monoeléctrica y otra bielectrónica,

$$\widehat{\Omega} = \sum_{pq} \Omega_{pq} \widehat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \Omega_{pqrs} \widehat{e}_{pqrs}, \quad (2.19)$$

con

$$\widehat{E}_{pq} = \sum_{\sigma} \widehat{a}_{p\sigma}^{\dagger} \widehat{a}_{q\sigma} = \widehat{a}_{p\alpha}^{\dagger} \widehat{a}_{q\alpha} + \widehat{a}_{p\beta}^{\dagger} \widehat{a}_{q\beta}, \quad (2.20)$$

$$\widehat{e}_{pqrs} = \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs} - \delta_{qr} \widehat{E}_{ps}, \quad (2.21)$$

$$\Omega_{pq} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \widehat{O}(\mathbf{r}_1) \phi_q(\mathbf{r}_1), \quad (2.22)$$

$$\Omega_{pqrs} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \phi_r^*(\mathbf{r}_2) \widehat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_q(\mathbf{r}_1) \phi_s(\mathbf{r}_2), \quad (2.23)$$

donde $\sum_{i=1}^N \widehat{O}(\mathbf{r}_i)$ y $\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \widehat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ son las partes monoeléctrica y bielectrónica de $\widehat{\Omega}$ en primera cuantización. La base orbital con la que se construye el espacio de Fock de los sistemas examinados en esta tesis son los orbitales canónicos de Hartree-Fock y los índices $p, q, r \dots$ representan cualquier tipo de orbital ya sea ocupado o virtual. El valor esperado de $\widehat{\Omega}$ para un estado de referencia normalizado $|\mathbf{0}\rangle$ el cual de la manera más general se puede expresar como una

combinación lineal de vectores de número de ocupación $|\mathbf{k}\rangle^d$,

$$|\mathbf{0}\rangle = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle, \quad (2.24)$$

$$\langle \mathbf{0} | \mathbf{0} \rangle = 1, \quad (2.25)$$

está dado por

$$\langle \mathbf{0} | \hat{\Omega} | \mathbf{0} \rangle = \sum_{pq} D_{pq} \Omega_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} d_{pqrs} \Omega_{pqrs}. \quad (2.26)$$

En el primer término del lado derecho de la ecuación (2.26) tenemos que

$$D_{pq} = \langle \mathbf{0} | \hat{E}_{pq} | \mathbf{0} \rangle, \quad (2.27)$$

es la matriz de un electrón. En el segundo término del lado derecho de la expresión (2.26)

$$d_{pqrs} = \langle \mathbf{0} | (\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps}) | \mathbf{0} \rangle, \quad (2.28)$$

es la matriz de dos electrones.

Con base en las igualdades (2.22) y (2.27), el primer término del lado derecho de la fórmula

^dConsidérese una base de M espín orbitales $\phi_P(\mathbf{x})$. Un vector número de ocupación representa a un determinante de Slater de la siguiente manera:

$$|\mathbf{k}\rangle = |k_1, k_2, \dots, k_M\rangle, \quad k_p = \begin{cases} 1 & \phi_P \text{ ocupado} \\ 0 & \phi_P \text{ desocupado} \end{cases}$$

Una aproximación a la función de onda de un sistema de N electrones se representa como se indica en la ecuación (2.24), cuyos coeficientes $c_{\mathbf{k}}$ se pueden determinar por diferentes aproximaciones como el método variacional lineal.

(2.26) se puede escribir como

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{0} | \sum_{pq} \Omega_{pq} \widehat{E}_{pq} | \mathbf{0} \rangle &= \sum_{pq} D_{pq} \int d\mathbf{r}_1 \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \widehat{O}(\mathbf{r}_1) \phi_q(\mathbf{r}_1) \\ &= \int_{\mathbf{r}'_1=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \widehat{O}(\mathbf{r}_1) \left[\sum_{pq} D_{pq} \phi_p^*(\mathbf{r}'_1) \phi_q(\mathbf{r}_1) \right]. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Al comparar este resultado con la ecuación (2.16) se tiene que

$$\varrho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) = \sum_{pq} D_{pq} \phi_p^*(\mathbf{r}'_1) \phi_q(\mathbf{r}_1). \quad (2.30)$$

De manera análoga al caso monoeléctrico, el segundo término del lado derecho de la fórmula (2.26) junto con las igualdades (2.23) y (2.28) conducen a las ecuaciones^e

$$\langle \mathbf{0} | \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \Omega_{pqrs} \widehat{E}_{pqrs} | \mathbf{0} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} d_{pqrs} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \phi_r^*(\mathbf{r}_2) \widehat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_q(\mathbf{r}_1) \phi_s(\mathbf{r}_2) \quad (2.31)$$

$$= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \widehat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left[\sum_{pqrs} d_{pqrs} \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \phi_r^*(\mathbf{r}_2) \phi_q(\mathbf{r}_1) \phi_s(\mathbf{r}_2) \right], \quad (2.32)$$

y por semejanza con la ecuación (2.17) se llega a la expresión de la densidad de pares en segunda cuantización

$$\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{pqrs} d_{pqrs} \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \phi_q(\mathbf{r}_1) \phi_r^*(\mathbf{r}_2) \phi_s(\mathbf{r}_2). \quad (2.33)$$

2.2. Átomos cuánticos interactuantes

Tal como se especificó en la introducción, los campos escalares necesarios para llevar a cabo la división de la energía electrónica IQA son $\varrho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ y $\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, los cuáles pueden ser obtenidos

^eAquí se supone que el operador bielectrónico de $\widehat{\Omega}$ es multiplicativo tal como ocurre en el caso del Hamiltoniano electrónico.

en términos de las matrices mono y bielectrónicas D_{pq} y d_{pqrs} a través de las expresiones (2.30) y (2.33).

El método de IQA consiste en una partición de la energía electrónica en la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual se obtiene con base en la ecuación

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \int d\mathbf{r}_1 \hat{h}(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} \\ &= V_{nn} + \langle \hat{T} + \hat{V}_{ne} \rangle + \langle \hat{V}_{ee} \rangle, \end{aligned} \quad (2.34)$$

donde V_{nn} es la energía potencial de las repulsiones entre los núcleos, $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ne} \rangle$ es el valor esperado de los operadores energía cinética y energía potencial de la atracción núcleo-electrón y por último, $\langle \hat{V}_{ee} \rangle$ es el valor promedio del operador energía potencial de las repulsiones entre los electrones.

La partición del espacio tridimensional en la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM, por sus iniciales en inglés) se basa en superficies de flujo nulo del gradiente de la densidad electrónica, denominadas como S , $\nabla \rho \cdot \mathbf{n} = \mathbf{0}$, donde \mathbf{n} es un vector unitario perpendicular a S .

La energía cinética y los términos de la energía potencial que involucran a partículas dentro de un átomo, dado este esquema de partición dan lugar a la energía intratómica para un átomo A,

$$E_{\text{intra}}^A = T^A + V_{ne}^{AA} + V_{ee}^{AA}, \quad (2.35)$$

de manera similar, los términos que contienen a partículas en dos átomos distintos conducen a la energía de interacción entre ellos,

$$E_{\text{int}}^{AB} = V_{nn}^{AB} + V_{ne}^{AB} + V_{ne}^{BA} + V_{ee}^{AB}, \quad (2.36)$$

donde

$$T^A = -\frac{1}{2} \int_{A, \mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \nabla^2 \varrho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1), \quad (2.37)$$

$$V_{ne}^{AB} = -Z_A \int_B d\mathbf{r}_1 \frac{\varrho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}}, \quad (2.38)$$

$$V_{ee}^{AB} = \frac{2 - \delta_{AB}}{2} \int_A \int_B d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}}, \quad (2.39)$$

$$V_{nn}^{AB} = \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (2.40)$$

De este modo, la energía electrónica total es

$$E = \sum_A E_{\text{intra}}^A + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} E_{\text{int}}^{AB}, \quad (2.41)$$

así, la energía total del sistema se divide en contribuciones de energía intratómicas que considera partículas dentro de un átomo ($T^A, V_{ne}^{AA}, V_{ee}^{AA}$) y las contribuciones de energía interatómicas que se refiere a la interacción entre partículas en átomos distintos ($V_{nn}^{AB}, V_{ne}^{AB}, V_{ne}^{BA}, V_{ee}^{AB}$).

Se puede obtener una fragmentación de la energía de interacción IQA en componentes coulómicos, de intercambio y de correlación considerando la división de la densidad de pares en sus contribuciones coulombicas (ϱ_2^J), de intercambio (ϱ_2^X) y de correlación (ϱ_2^{corr})

$$\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varrho_2^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \varrho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \varrho_2^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varrho_2^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \varrho_2^{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2.42)$$

con

$$\varrho_2^{\text{J}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varrho(\mathbf{r}_1)\varrho(\mathbf{r}_2), \quad (2.43)$$

$$\varrho_2^{\text{X}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\varrho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\varrho_1(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1), \quad (2.44)$$

$$\varrho_2^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \varrho_2^{\text{J}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \varrho_2^{\text{X}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2.45)$$

$$\varrho_2^{\text{xc}} = \varrho_2^{\text{corr}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \varrho_2^{\text{X}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \varrho(\mathbf{r}_1)\varrho(\mathbf{r}_2). \quad (2.46)$$

Luego, la interacción electrón-electrón por medio de la división de $\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en la expresión (2.42), puede separarse en términos coulómicos, de intercambio^f, de correlación^g y de intercambio-correlación de la siguiente manera

$$V_{\text{ee}}^{\text{AB}} = V_{\text{J}}^{\text{AB}} + V_{\text{X}}^{\text{AB}} + V_{\text{corr}}^{\text{AB}}, \quad (2.47)$$

donde

$$V_{\sigma}^{\text{AB}} = \int_{\text{A}} \int_{\text{B}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\varrho_2^{\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} \quad \text{con } \sigma = \text{J, X, corr o xc.} \quad (2.48)$$

Además, la ecuación (2.47) permite que la energía de interacción entre dos átomos sea separada en un componente clásico (con términos electrostáticos, i.e. coulombico)

$$V_{\text{cl}}^{\text{AB}} = V_{\text{J}}^{\text{AB}} + V_{\text{ne}}^{\text{AB}} + V_{\text{ne}}^{\text{BA}} + V_{\text{nn}}^{\text{AB}}, \quad (2.49)$$

^fLa contribución de intercambio se debe a la antisimetría de la función de onda.

^gEl componente de correlación considera la dependencia mutua en el movimiento de los electrones con coordenadas de espín distintas, la cual no se toma en cuenta en la aproximación de un determinante de Slater.

y otro cuántico (i.e. intercambio-correlación), es decir,

$$E_{\text{int}}^{\text{AB}} = V_{\text{cl}}^{\text{AB}} + V_{\text{xc}}^{\text{AB}}. \quad (2.50)$$

2.3. Teoría de cúmulos acoplados

El método de cúmulos acoplados representa la aproximación más exitosa para funciones de onda moleculares de muchos electrones. Puede ser aplicado a sistemas relativamente grandes y permite calcular la energía de correlación con gran precisión.^[32]

Comúnmente, la función de onda de cúmulos acoplados es expresada como la exponencial de un operador de excitación aplicada al determinante de Hartree-Fock^h

$$|\text{CC}\rangle = \exp(\hat{T})|\text{HF}\rangle. \quad (2.51)$$

El operador cúmulo \hat{T} se puede escribir comoⁱ

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_N \quad (2.52)$$

donde \hat{T}_n representa una suma de operadores de excitación de orden n . En el presente trabajo, se trunca \hat{T} de la siguiente manera

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad (2.53)$$

con lo que se obtiene el modelo de cúmulos acoplados simples y dobles (CCSD, por sus siglas en inglés). Los operadores de excitación \hat{T}_1 y \hat{T}_2 en la teoría restringida de espín en este trabajo están

^hTal exponencial es conocida como el *ansatz* de la función de onda de cúmulos acoplados.

ⁱComo \hat{T} es un operador de excitación, no es unitario, ni hermitiano.

dados por^j

$$\hat{T}_1 = \sum_{ai} t_i^a \hat{E}_{ai}, \quad \hat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{aibj} t_{ij}^{ab} \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj}, \quad (2.54)$$

donde \hat{E}_{pq} está dado por la ecuación (2.20). Las etiquetas $i, j, k \dots$ designan orbitales canónicos ocupados de HF mientras que las letras $a, b, c \dots$ representan orbitales virtuales, a la vez que t_i^a y t_{ij}^{ab} se conocen como amplitudes simples y dobles respectivamente.

Independientemente del truncamiento de \hat{T} , la energía electrónica calculada bajo la aproximación de cúmulos acoplados, E_{CC} , está dada únicamente en función de las amplitudes simples y dobles,

$$\begin{aligned} E_{CC} &= \langle \text{HF} | \hat{H} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle \\ &= \langle \text{HF} | \hat{H} \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \dots \right) | \text{HF} \rangle \\ &= \langle \text{HF} | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) | \text{HF} \rangle, \end{aligned} \quad (2.55)$$

debido a que el Hamiltoniano electrónico no acopla al estado Hartree-Fock con excitaciones simples (teorema de Brillouin) o bien con triples o de orden superior (reglas de Condon-Slater).

La energía de cúmulos acoplados (2.55) fue obtenida teniendo en cuenta que la función de onda

^jLos operadores \hat{E}_{pq} conmutan con \hat{S}^2 y \hat{S}_z : $[\hat{E}_{pq}, \hat{S}^2] = [\hat{E}_{pq}, \hat{S}_z] = 0$. Luego, si una función $|\mathbf{0}\rangle$ está caracterizada por los números de espín S y M

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |\mathbf{0}\rangle &= S(S+1) |\mathbf{0}\rangle, \\ \hat{S}_z |\mathbf{0}\rangle &= M |\mathbf{0}\rangle, \end{aligned}$$

entonces, la función $\hat{E}_{pq} |\mathbf{0}\rangle$ (si es distinta de cero) tiene los mismos números de espín:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \hat{E}_{pq} |\mathbf{0}\rangle &= \hat{E}_{pq} \hat{S}^2 |\mathbf{0}\rangle = S(S+1) \hat{E}_{pq} |\mathbf{0}\rangle, \\ \hat{S}_z \hat{E}_{pq} |\mathbf{0}\rangle &= \hat{E}_{pq} \hat{S}_z |\mathbf{0}\rangle = M \hat{E}_{pq} |\mathbf{0}\rangle. \end{aligned}$$

total de cúmulos acoplados satisface la ecuación de Schrödinger

$$\widehat{H} \exp(\widehat{T})|\text{HF}\rangle = E_{\text{CC}} \exp(\widehat{T})|\text{HF}\rangle, \quad (2.56)$$

y que el traslape entre la función de onda de HF y CC es 1:

$$\langle \text{HF} | \text{CC} \rangle = \langle \text{HF} | \exp(\widehat{T}) | \text{HF} \rangle = \langle \text{HF} | \left(1 + \widehat{T} + \frac{1}{2} \widehat{T}^2 + \dots \right) | \text{HF} \rangle = 1, \quad (2.57)$$

debido a que el estado de Hartree-Fock es ortogonal a determinantes excitados. La proyección de la ecuación (2.56) sobre el estado Hartree-Fock y sobre la variedad de proyección $|\mu\rangle$ da como resultado las ecuaciones no ligadas de cúmulos acoplados, las cuales son la ecuación (2.55) y

$$\langle \mu | \widehat{H} | \exp(\widehat{T}) \text{HF} \rangle = E_{\text{CC}} \langle \mu | \exp(\widehat{T}) \text{HF} \rangle \quad (2.58)$$

donde

$$\langle \mu | = \langle \text{HF} | \widehat{\tau}_\mu^\dagger \quad (2.59)$$

y $\widehat{\tau}_\mu$ es un operador de excitación de nivel no especificado (simple, doble, etc.), como los que están en los lados derechos de las expresiones (2.54).

Tras multiplicar la ecuación de Schrödinger (2.56) por la izquierda con $\exp(-\widehat{T})$ se obtiene

$$\exp(-\widehat{T}) \widehat{H} \exp(\widehat{T}) |\text{HF}\rangle = E_{\text{CC}} |\text{HF}\rangle, \quad (2.60)$$

y después de proyectar la igualdad (2.60) con los estados $\langle \text{HF} |$ y $\langle \mu |$ como se hizo en el lado izquierdo de las ecuaciones (2.55) y (2.58) se genera un conjunto de ecuaciones para las amplitudes

y la energía de cúmulos acoplados

$$\langle \text{HF} | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle = E_{\text{CC}}, \quad (2.61)$$

$$\langle \mu | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle = E_{\text{CC}} \langle \mu | \text{HF} \rangle = 0. \quad (2.62)$$

La ecuación (2.62) se sigue, nuevamente de la ortogonalidad de Hartree-Fock con determinantes excitados. A estas ecuaciones se les denomina como ecuaciones de cúmulos acoplados ligadas.

2.4. Densidades de transición

Se puede obtener un conjunto de elementos de matriz de uno y dos electrones $D_{pq}^{\text{HF/CC}}$ y $d_{pqrs}^{\text{HF/CC}}$ consistente con la energía E_{CC} por medio del uso de densidades de transición HF/CC

$$\begin{aligned} E_{\text{CC}} &= \langle \text{HF} | \hat{H} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle \\ &= \sum_{pq} h_{pq} \langle \text{HF} | \hat{E}_{pq} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \langle \text{HF} | \hat{e}_{pqrs} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle + V_{\text{nn}} \\ &= \sum_{pq} D_{pq}^{\text{HF/CC}} h_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} d_{pqrs}^{\text{HF/CC}} g_{pqrs} + V_{\text{nn}}. \end{aligned} \quad (2.63)$$

La ecuación (2.63) permite obtener $D_{pq}^{\text{HF/CC}}$ y $d_{pqrs}^{\text{HF/CC}}$ en términos de las amplitudes CC, igualando los coeficientes de las integrales mono y bielectrónicas h_{pq} y g_{pqrs} de una manera similar al proceder de McWeeny para determinar los elementos de matriz de uno y dos electrones en otros métodos de estructura electrónica^[2]. La evaluación de los elementos de matriz $\langle \text{HF} | \hat{E}_{pq} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle$

y $\langle \text{HF} | \widehat{e}_{pqrs} \exp(\widehat{T}) | \text{HF} \rangle$ puede llevarse a cabo y junto con las relaciones de simetría

$$D_{pq}^{\text{HF/CC}} = D_{qp}^{\text{HF/CC}} \quad (2.64)$$

$$d_{pqrs}^{\text{HF/CC}} = d_{rspq}^{\text{HF/CC}} = d_{srqp}^{\text{HF/CC}} = d_{qpsr}^{\text{HF/CC}}, \quad (2.65)$$

se obtienen los elementos no nulos de las matrices de uno y dos electrones

$$D_{ij}^{\text{HF/CC}} = 2\delta_{ij}, \quad (2.66)$$

$$D_{ia}^{\text{HF/CC}} = D_{ai}^{\text{HF/CC}} = t_i^a, \quad (2.67)$$

junto con^k

$$d_{ijkl}^{\text{HF/CC}} = 4\delta_{ij}\delta_{kl} - 2\delta_{jk}\delta_{il}, \quad (2.68)$$

$$d_{iajj}^{\text{HF/CC}} = d_{jjia}^{\text{HF/CC}} = d_{aijj}^{\text{HF/CC}} = d_{jjai}^{\text{HF/CC}} = t_i^a(2 - \delta_{ij}), \quad (2.69)$$

$$d_{jaij}^{\text{HF/CC}} = d_{ijja}^{\text{HF/CC}} = d_{ajji}^{\text{HF/CC}} = d_{jiaj}^{\text{HF/CC}} = t_i^a(2\delta_{ij} - 1), \quad (2.70)$$

$$d_{iajb}^{\text{HF/CC}} = d_{jbia}^{\text{HF/CC}} = d_{bjai}^{\text{HF/CC}} = d_{aibj}^{\text{HF/CC}} = 2t_{ij}^{ab} + 2t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a - t_{ij}^{ba}. \quad (2.71)$$

Nuevamente, a pesar de su utilidad, el uso de los elementos de las matrices de uno y dos electrones en las ecuaciones (2.66)-(2.71) tienen los problemas anteriormente señalados en la Introducción.

Por ello se obtuvieron matrices de uno y dos electrones que fueran consistentes con el teorema de Hellmann-Feynman para el cálculo de propiedades moleculares, el cual se discute a continuación.

^kDe acuerdo con la ecuación (2.63), $d_{pqrs}^{\text{HF/CC}} = \langle \text{HF} | \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs} | \text{CC} \rangle - \delta_{qr} D_{ps}^{\text{HF/CC}}$. El último término del lado derecho está dado por las expresiones (2.66) y (2.67). Finalmente, el elemento de matriz $\langle \text{HF} | \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs} | \text{CC} \rangle$ se da en la ecuación (5.1). La consideración de las relaciones de simetría (2.65) conduce a las igualdades (2.68)-(2.71).

2.5. Teorema de Hellmann-Feynman: cálculo de propiedades moleculares

El Hamiltoniano \hat{H} de cualquier sistema electrónico contiene parámetros tales como, por ejemplo, la masa m , la constante de fuerza k en un oscilador armónico o la intensidad de un campo eléctrico o magnético externo. A su vez las energías exactas estacionarias son funciones de los mismos parámetros de los cuales depende \hat{H} .^[33]

Es conveniente contar con un método para calcular como varía la energía con respecto a cualquier parámetro α dentro del Hamiltoniano. Lo anterior, permite evaluar propiedades¹ como el momento dipolar eléctrico, el momento dipolar magnético, la constante de acoplamiento hiperfino en resonancia magnética nuclear y el gradiente de la energía molecular con respecto a las coordenadas de sus núcleos.^[34]

Partiendo de la ecuación de valores propios

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle, \quad (2.72)$$

donde $|\Psi_n\rangle$ es una función de onda exacta normalizada de un átomo o molécula, la energía se puede obtener como el valor esperado del Hamiltoniano

$$E_n = \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_n \rangle, \quad (2.73)$$

¹Muchas propiedades moleculares se pueden calcular como la derivada de la energía electrónica con respecto a una perturbación

$$\text{Propiedad} \propto \frac{\partial^{n_F+n_B+n_I+n_R} E}{\partial \mathbf{F}^{n_F} \partial \mathbf{B}^{n_B} \partial \mathbf{I}^{n_I} \partial \mathbf{R}^{n_R}}$$

donde \mathbf{F} , \mathbf{B} , \mathbf{I} , \mathbf{R} son campos eléctricos o magnéticos externos, momentos magnéticos nucleares, y la posición de los núcleos respectivamente. Por ejemplo $\mu_\alpha = -\partial E / \partial F_\alpha$ y $\alpha_{\alpha\beta} = -\partial^2 E / \partial F_\alpha \partial F_\beta$ donde μ y α son el momento dipolar eléctrico y la polarizabilidad eléctrica respectivamente, mientras que los subíndices α y β representan coordenadas cartesianas.

cuya derivada con respecto a α es

$$\frac{dE_n}{d\alpha} = \langle \Psi_n | \partial \hat{H} / \partial \alpha | \Psi_n \rangle. \quad (2.74)$$

La ecuación (2.74) es el teorema de Hellmann-Feynman que simplifica la evaluación de la derivada de la energía con respecto a la perturbación α ; siendo no necesario calcular las derivadas de la función de onda con respecto a dicho parámetro.

El cambio a primer orden en la energía debido a una perturbación $\alpha \hat{V}$ para una función de onda exacta puede calcularse como el valor esperado de dicho operador de perturbación \hat{V} ^[32]

$$\begin{aligned} \left. \frac{dE(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} &= \left. \frac{d}{d\alpha} \frac{\langle \Psi_\alpha | \hat{H} + \alpha \hat{V} | \Psi_\alpha \rangle}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle} \right|_{\alpha=0} \\ &= \frac{1}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle^2} \left\{ \langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle \frac{d}{d\alpha} \langle \Psi_\alpha | \hat{H} + \alpha \hat{V} | \Psi_\alpha \rangle - \langle \Psi_\alpha | \hat{H} + \alpha \hat{V} | \Psi_\alpha \rangle \frac{d}{d\alpha} \langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle \right\} \Big|_{\alpha=0} \\ &= \frac{1}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle^2} \left\{ \langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle \left(E(\alpha) \left\langle \frac{d\Psi_\alpha}{d\alpha} \middle| \Psi_\alpha \right\rangle + \langle \Psi_\alpha | \hat{V} | \Psi_\alpha \rangle + E(\alpha) \left\langle \Psi_\alpha \middle| \frac{d\Psi_\alpha}{d\alpha} \right\rangle \right) \right. \\ &\quad \left. - E(\alpha) \langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle \left(\left\langle \frac{d\Psi_\alpha}{d\alpha} \middle| \Psi_\alpha \right\rangle + \left\langle \Psi_\alpha \middle| \frac{d\Psi_\alpha}{d\alpha} \right\rangle \right) \right\} \Big|_{\alpha=0} \\ &= \frac{1}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle^2} \langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle \langle \Psi_\alpha | \hat{V} | \Psi_\alpha \rangle \Big|_{\alpha=0} \\ &= \frac{\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \end{aligned} \quad (2.75)$$

donde $|\Psi_\alpha\rangle$ es la función de onda exacta asociada con $\hat{H} + \alpha \hat{V}$ y $|\Psi\rangle$ es la función de onda exacta no perturbada en $\alpha = 0$.

Como las funciones de onda en teoría de estructura electrónica no son exactas, a continuación se revisa el cumplimiento del teorema de Hellmann-Feynman para funciones de onda aproximadas.

Considerando a la energía $E(\alpha, \boldsymbol{\lambda})$, donde $\boldsymbol{\lambda}$ es el conjunto de parámetros que definen a la función de onda de acuerdo con algún método químico cuántico, la energía electrónica optimizada $E(\alpha)$ es obtenida al sustituir los valores óptimos de $\boldsymbol{\lambda}$ designados como $\boldsymbol{\lambda}^*$

$$E(\alpha) = E(\alpha, \boldsymbol{\lambda}^*). \quad (2.76)$$

En cada valor de α los valores óptimos $\boldsymbol{\lambda}^*$ se obtienen como una solución de un conjunto de ecuaciones

$$\mathbf{f}(\alpha, \boldsymbol{\lambda}^*) = \mathbf{0} \quad (\text{en cada } \alpha). \quad (2.77)$$

Derivando $E(\alpha)$ respecto a α se obtiene

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = \left. \frac{dE(\alpha, \boldsymbol{\lambda})}{d\alpha} \right|_* = \left. \frac{\partial E(\alpha, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \alpha} \right|_* + \left. \frac{\partial E(\alpha, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \boldsymbol{\lambda}} \right|_* \cdot \left. \frac{\partial \boldsymbol{\lambda}}{\partial \alpha} \right|_*. \quad (2.78)$$

La condición estacionaria para funciones de onda variacionales es

$$\frac{\partial E_{\text{var}}(\alpha, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \boldsymbol{\lambda}} = \mathbf{0} \quad (\text{en cada } \alpha), \quad (2.79)$$

donde la energía variacional E_{var} representa la energía obtenida por la minimización del valor esperado del Hamiltoniano. Si se cumple la condición (2.79), entonces el último término del lado derecho de la ecuación (2.78) se cancela con lo que se obtiene

$$\frac{dE_{\text{var}}(\alpha)}{d\alpha} = \left. \frac{\partial E_{\text{var}}(\alpha, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \alpha} \right|_*. \quad (2.80)$$

En consecuencia, si la energía variacional corresponde a un valor esperado

$$E_{\text{var}}(\alpha, \boldsymbol{\lambda}) = \langle \Psi_{\boldsymbol{\lambda}} | \widehat{H}(\alpha) | \Psi_{\boldsymbol{\lambda}} \rangle, \quad (2.81)$$

con $\widehat{H}(\alpha) = \widehat{H} + \alpha \widehat{V}$ se verifica el cumplimiento del teorema de Hellmann-Feynman

$$\left. \frac{dE_{\text{var}}(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \langle \Psi_{\boldsymbol{\lambda}^*} | \widehat{V} | \Psi_{\boldsymbol{\lambda}^*} \rangle. \quad (2.82)$$

Para energías no variacionales, la condición (2.79) no se satisface y por lo tanto las funciones de onda asociadas no cumplen con el teorema de Hellmann-Feynman y entonces, como discutimos y entonces no es posible simplificar el cálculo de propiedades moleculares como se hace en la ecuación (2.82). Afortunadamente, se puede modificar la expresión de la energía de una función de onda no variacional de manera que la energía optimizada sea estacionaria con respecto a sus variables. En consecuencia, las condiciones del teorema de Hellmann-Feynman en esta formulación variacional son cumplidas y las propiedades moleculares pueden ser calculadas por un procedimiento que es el mismo para funciones de onda variacionales. Para ello, se sustituye la función no variacional $E(\alpha, \boldsymbol{\lambda})$ por una función Lagrangiana $L(\alpha, \boldsymbol{\lambda}, \bar{\boldsymbol{\lambda}})$ que depende de la perturbación α , los parámetros originales de la función de onda $\boldsymbol{\lambda}$ y de un conjunto de multiplicadores de Lagrange $\bar{\boldsymbol{\lambda}}$. Un punto estacionario en $\{\boldsymbol{\lambda}^*, \bar{\boldsymbol{\lambda}}^*\}$ que satisface la condición (2.77) y cuyo valor en el punto $L(\alpha, \boldsymbol{\lambda}^*, \bar{\boldsymbol{\lambda}}^*)$ corresponde a la energía optimizada $E(\alpha, \boldsymbol{\lambda}^*)$,

$$E(\alpha) = E(\alpha, \boldsymbol{\lambda}^*) = L(\alpha, \boldsymbol{\lambda}^*, \bar{\boldsymbol{\lambda}}^*). \quad (2.83)$$

Para hallar la función variacional $L(\alpha, \boldsymbol{\lambda}, \bar{\boldsymbol{\lambda}})$ se utiliza el método de multiplicadores de Lagrange donde se considera la función de la energía $E(\alpha, \boldsymbol{\lambda})$ original sujeta a las restricciones de los parámetros $\boldsymbol{\lambda}$ que satisfacen (2.77) en cada valor de α . En consecuencia, la energía puede ser obtenida mediante la optimización variacional de la función Lagrangiana

$$L(\alpha, \boldsymbol{\lambda}, \bar{\boldsymbol{\lambda}}) = E(\alpha, \boldsymbol{\lambda}) + \bar{\boldsymbol{\lambda}} \cdot \mathbf{f}(\alpha, \boldsymbol{\lambda}). \quad (2.84)$$

Las condiciones variacionales de la función Lagrangiana son

$$\frac{\partial L(\alpha, \boldsymbol{\lambda}, \bar{\boldsymbol{\lambda}})}{\partial \boldsymbol{\lambda}} = \frac{\partial E(\alpha, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \boldsymbol{\lambda}} + \bar{\boldsymbol{\lambda}} \frac{\partial \mathbf{f}(\alpha, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \boldsymbol{\lambda}} = \mathbf{0} \quad (\text{en cada } \alpha) \quad (2.85)$$

$$\frac{\partial L(\alpha, \boldsymbol{\lambda}, \bar{\boldsymbol{\lambda}})}{\partial \bar{\boldsymbol{\lambda}}} = \mathbf{f}(\alpha, \boldsymbol{\lambda}) = \mathbf{0} \quad (\text{en cada } \alpha). \quad (2.86)$$

Así, las condiciones variacionales con respecto a los parámetros $\boldsymbol{\lambda}$ de la función de onda determinan los multiplicadores de Lagrange $\bar{\boldsymbol{\lambda}}$, y las condiciones variacionales con respecto a los multiplicadores $\bar{\boldsymbol{\lambda}}$ establecen las condiciones originales no variacionales (2.77).^[32] Se puede observar que $E(\alpha, \boldsymbol{\lambda}) \equiv L(\alpha, \boldsymbol{\lambda}, \mathbf{0})$ y $E(\alpha, \boldsymbol{\lambda}^*) \equiv L(\alpha, \boldsymbol{\lambda}^*, \bar{\boldsymbol{\lambda}})$, pero para otros valores de sus argumentos estas equivalencias no se cumplen. El precio que se paga por esta reformulación es el de introducir un conjunto de parámetros auxiliares que son los multiplicadores de Lagrange. Estos parámetros se incluyen en la ecuación (2.84) y requieren solamente la evaluación de las derivadas parciales de $E(\alpha, \boldsymbol{\lambda})$ y $\mathbf{f}(\alpha, \boldsymbol{\lambda})$ con respecto a $\boldsymbol{\lambda}$ y la solución de un conjunto de ecuaciones lineales.

Las condiciones variacionales del Lagrangiano implican que:

$$\left. \frac{dE(\alpha)}{d\alpha} \right|_* = \left. \frac{dL(\alpha, \boldsymbol{\lambda}, \bar{\boldsymbol{\lambda}})}{d\alpha} \right|_* = \left. \frac{\partial L(\alpha, \boldsymbol{\lambda}, \bar{\boldsymbol{\lambda}})}{\partial \alpha} \right|_* = \left. \frac{\partial E(\alpha, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \alpha} \right|_* + \bar{\boldsymbol{\lambda}}^* \cdot \left. \frac{\partial \mathbf{f}(\alpha, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \alpha} \right|_*. \quad (2.87)$$

La utilidad de la reformulación variacional depende del costo relativo de la construcción del Lagrangiano, es decir, de la obtención de los multiplicadores de Lagrange y del cálculo de las funciones de onda perturbadas. Generalmente, es más fácil calcular los multiplicadores de Lagrange que las funciones de onda perturbadas, por lo que el cálculo del Lagrangiano es usualmente el procedimiento que suele llevarse a cabo para el cálculo de propiedades moleculares de funciones de onda no variacionales.

2.6. Lagrangiano de cúmulos acoplados

La minimización variacional de la energía de cúmulos acoplados con respecto a las amplitudes genera un conjunto de ecuaciones no lineales muy complicado, lo cual conlleva a abandonar el principio variacional como base para la optimización de la función de onda CC.^[32] De modo que el valor de la energía CC no es un valor promedio y el teorema de Hellmann-Feynman no se cumple para el cálculo de propiedades moleculares, es decir, “una propiedad de primer orden calculada como un valor esperado no será idéntica a la obtenida como una derivada de la energía”.^[34]

Esta situación puede remediarse mediante la construcción de una función Lagrangiana como se indica en la ecuación (2.84) y se discutió en la sección anterior. En esta formulación, el teorema de Hellmann-Feynman se cumple y las propiedades moleculares pueden ser calculadas de la misma forma que para funciones de onda variacionales.

La energía de cúmulos acoplados es obtenida a partir de la expresión estándar en presencia de una perturbación $\alpha\hat{V}$

$$E(\alpha, \mathbf{t}) = \langle \text{HF} | (\hat{H} + \alpha\hat{V}) \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle, \quad (2.88)$$

donde \mathbf{t} es un vector que contiene las amplitudes CC, que satisfacen las condiciones

$$\langle \mu | \exp(-\hat{T})(\hat{H} + \alpha\hat{V}) \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle = 0. \quad (2.89)$$

De esta manera, el Lagrangiano de cúmulos acoplados puede construirse de la siguiente forma

$$L(\alpha, \mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) = \langle \text{HF} | (\hat{H} + \alpha\hat{V}) \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle + \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu} \langle \mu | \exp(-\hat{T})(\hat{H} + \alpha\hat{V}) \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle, \quad (2.90)$$

las amplitudes y sus multiplicadores son determinados variacionalmente

$$\frac{\partial L}{\partial \bar{t}_{\mu}} = \langle \mu | \exp(-\hat{T})(\hat{H} + \alpha\hat{V}) \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle = 0 \quad (2.91)$$

$$\frac{\partial L}{\partial t_{\mu}} = \langle \text{HF} | (\hat{H} + \alpha\hat{V}) \hat{\tau}_{\mu} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle + \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu} \langle \mu | \exp(-\hat{T}) [\hat{H} + \alpha\hat{V}, \hat{\tau}_{\mu}] \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle = 0, \quad (2.92)$$

en el cual $\hat{\tau}_{\mu}$ es un operador de excitación dentro de la variedad CC contenida en el operador de excitación \hat{T} .

Las condiciones para los multiplicadores (2.91) son equivalentes a las ecuaciones para las amplitudes, y en ausencia de la perturbación estas condiciones se reducen a las ecuaciones proyectadas para las amplitudes de cúmulo (expresión (2.62)). Las condiciones variacionales para las amplitudes (2.92) en ausencia de la perturbación se reducen a

$$\langle \text{HF} | \hat{H} \hat{\tau}_{\mu} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle + \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu}^{(0)} \langle \mu | \exp(-\hat{T}) [\hat{H}, \hat{\tau}_{\mu}] \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle = 0, \quad (2.93)$$

donde $\bar{t}_{\mu}^{(0)}$ son los multiplicadores en ausencia de la perturbación y este conjunto de ecuaciones determina a los multiplicadores dentro del Lagrangiano de la fórmula (2.90).

Al tener la expresión variacional para la energía de cúmulos acoplados, ecuación (2.90), podemos evaluar el cambio de la energía respecto al parámetro perturbativo α de acuerdo con el teorema de Hellmann-Feynman

$$\left. \frac{dE}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \left. \frac{\partial L}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} = \langle \text{HF} | \widehat{V} \exp(\widehat{T}) | \text{HF} \rangle + \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu}^{(0)} \langle \mu | \exp(-\widehat{T}) \widehat{V} \exp(\widehat{T}) | \text{HF} \rangle. \quad (2.94)$$

Esta ecuación la podemos escribir como un valor esperado de transición^m

$$\left. \frac{dE}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \langle \Lambda | \widehat{V} | \text{CC} \rangle, \quad (2.95)$$

con

$$\langle \Lambda | = \langle \text{HF} | + \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu}^{(0)} \langle \mu | \exp(-\widehat{T}). \quad (2.96)$$

Para expresiones posteriores se omitirá el superíndice cero.

En ausencia de perturbación, la energía de cúmulos acoplados se puede expresar en términos del estado bra (2.96)

$$E = \langle \Lambda | \widehat{H} | \text{CC} \rangle. \quad (2.97)$$

Una ventaja computacional inmediata de esta expresión sobre la forma estándar de E_{CC} en la desigualdad (2.55) es que la energía (2.97) es variacional y por ello es menos sensible a errores numéricos. Además, la forma de la función Lagrangiana (2.97) sugiere que la energía puede ser obtenida como una solución a un problema variacional.

^mEl lado derecho de la expresión (2.95) corresponde a un valor esperado asimétrico calculado con diferentes funciones propias incluido en la generalización del teorema de Hellmann-Feynman para cúmulos acoplados donde el valor promedio es reemplazado por el valor esperado de transición. Esta nomenclatura fue introducida por Koch y Jørgensen.^[35]

2.6.1. Matrices de densidad Lagrangianas

La consideración del Lagrangiano de cúmulos acoplados permite (i) tener una función que es numéricamente igual a la energía (2.97) y que es variacional con respecto a las amplitudes y multiplicadores de Lagrange^[32] y (ii) calcular propiedades moleculares a partir de matrices relajadas de uno D_{pq}^A y dos electrones d_{pqrs}^A . En otras palabras,

$$E = \sum_{pq} D_{pq}^A h_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} d_{pqrs}^A g_{pqrs} + h_{\text{nuc}}, \quad (2.98)$$

donde,

$$D_{pq}^A = \langle \Lambda | \hat{E}_{pq} | \text{CC} \rangle, \quad (2.99)$$

$$d_{pqrs}^A = \langle \Lambda | \hat{e}_{pqrs} | \text{CC} \rangle = \langle \Lambda | \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} | \text{CC} \rangle - \delta_{qr} \langle \Lambda | \hat{E}_{ps} | \text{CC} \rangle, \quad (2.100)$$

Reemplazando la ecuación (2.96) en las expresiones (2.99) y (2.100) obtenemos

$$D_{pq}^A = \langle \text{HF} | \hat{E}_{pq} | \text{CC} \rangle + \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu} \langle \mu | \exp(-\hat{T}) \hat{E}_{pq} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle, \quad (2.101)$$

$$d_{pqrs}^A = \langle \text{HF} | \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} | \text{CC} \rangle + \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu} \langle \mu | \exp(-\hat{T}) \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle - \delta_{qr} D_{ps}^A. \quad (2.102)$$

El primer término del lado derecho de las ecuaciones (2.101) y (2.102) ya fue evaluado al considerar las densidades de transición HF/CC^[27], mientras que los elementos de la matriz de

densidad relajada de un electrón, D_{pq}^A están dados por^[32],

$$D_{pq}^A = \begin{cases} \delta_{pq} \langle \text{HF} | \hat{E}_{pp} | \text{HF} \rangle - \sum_a \bar{t}_q^a t_p^a - \sum_{abi} \tilde{t}_{iq}^{ab} t_{ip}^{ab} & \text{si } p, q \in \text{ocu} \\ 2t_p^q + \sum_{ai} \bar{t}_i^a (2t_{ip}^{aq} - t_{ip}^{qa} - t_i^q t_p^a) - \sum_{aibj} \tilde{t}_{ij}^{ab} (t_{ip}^{ab} t_j^q + t_{ij}^{aq} t_p^b) & \text{si } p \in \text{ocu}; q \in \text{vir} \\ \bar{t}_q^p & \text{si } p \in \text{vir}; q \in \text{ocu} \\ \sum_i \bar{t}_i^p t_i^q + \sum_{ija} \tilde{t}_{ij}^{ap} t_{ij}^{aq} & \text{si } p, q \in \text{vir} \end{cases} \quad (2.103)$$

con

$$\tilde{t}_{ij}^{ab} = \tilde{t}_{ji}^{ba} = (1 + \delta_{ab} \delta_{ij}) \bar{t}_{ij}^{ab}. \quad (2.104)$$

Para designar que tipo de orbital indican p, q, r o s , se utiliza la notación *ocu* y *vir* para los orbitales ocupados y virtuales respectivamente.

El segundo término del lado derecho de la ecuación de la matriz de densidad relajada de dos electrones, ecuación (2.102), se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu} \langle \mu | \exp(-\hat{T}) \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle &= \sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \begin{matrix} \bar{a} \\ i \end{matrix} \right| \left(\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} + [\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1 + \hat{T}_2] \right. \\ &+ \frac{1}{2} [[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1], \hat{T}_1 + 2\hat{T}_2] \\ &+ \left. \frac{1}{6} [[[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_1] \right) | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_{iajb} \bar{t}_{ij}^{ab} \left\langle \begin{matrix} \bar{ab} \\ ij \end{matrix} \right| \left(\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} + [\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1 + \hat{T}_2] \right. \\ &+ \frac{1}{2} [[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1], \hat{T}_1 + 2\hat{T}_2] + \left. \frac{1}{2} [[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] \right) | \text{HF} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{6} \left[\left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 + 3\widehat{T}_2 \right] \\
& + \frac{1}{24} \left[\left[\left[\left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right] \right) | \text{HF} \rangle \quad (2.105)
\end{aligned}$$

donde

$$\left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \middle| \right\rangle = \frac{1}{2} \langle \text{HF} | \widehat{E}_{ia}, \quad \left\langle \begin{array}{c} \bar{ab} \\ ij \end{array} \middle| \right\rangle = \frac{1}{3} \langle \text{HF} | \widehat{E}_{ia} \widehat{E}_{jb} + \frac{1}{6} \langle \text{HF} | \widehat{E}_{ja} \widehat{E}_{ib}, \quad (2.106)$$

son los elementos del espacio de proyección CC para excitaciones simples y dobles, junto con las relaciones de biortogonalidad^[32]

$$\left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \middle| \begin{array}{c} b \\ j \end{array} \right\rangle = \delta_{ab} \delta_{ij}, \quad \left\langle \begin{array}{c} \bar{ab} \\ ij \end{array} \middle| \begin{array}{c} cd \\ kl \end{array} \right\rangle = \delta_{ac} \delta_{bd} \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{ad} \delta_{bc} \delta_{il} \delta_{jk}. \quad (2.107)$$

Además, se utilizó la expansión Baker-Campbell-Hausdorff (BCH) para desarrollar los términos $\exp(-\widehat{T}) \widehat{E}_{pq} \exp(\widehat{T})$ y $\exp(-\widehat{T}) \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs} \exp(\widehat{T})$ de las ecuaciones (2.101) y (2.102) respectivamente

$$\exp(-\widehat{T}) \widehat{E}_{pq} \exp(\widehat{T}) = \widehat{E}_{pq} + \left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{T} \right] + \frac{1}{2} \left[\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{T} \right], \widehat{T} \right], \quad (2.108)$$

$$\begin{aligned}
\exp(-\widehat{T}) \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs} \exp(\widehat{T}) &= \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs} + \left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T} \right] + \frac{1}{2} \left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T} \right], \widehat{T} \right] + \frac{1}{6} \left[\left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T} \right], \widehat{T} \right], \widehat{T} \right] \\
&+ \frac{1}{24} \left[\left[\left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T} \right], \widehat{T} \right], \widehat{T} \right], \widehat{T} \right]. \quad (2.109)
\end{aligned}$$

Los desarrollos BCH en las ecuaciones (2.108) y (2.109) se han truncado debido a que k conmutadores anidados son cero cuando^[32]

$$k > 2s_{\bar{O}} \Rightarrow \left[\left[\dots \left[\left[\widehat{O}, \widehat{T}_{n_1} \right], \widehat{T}_{n_2} \right], \dots \right], \widehat{T}_{n_k} \right] = 0 \quad (2.110)$$

donde el rango de disminución, $s_{\widehat{O}}^-$, del operador \widehat{O} se define como $s_{\widehat{O}}^- \equiv (n_o^c + n_v^a)/2$ en el cual n_o^c (n_v^a) es el número de operadores de creación (aniquilación) de orbitales ocupados (virtuales) del operador \widehat{O} . El rango de disminución máximo para el operador \widehat{E}_{pq} ($\widehat{E}_{pq}\widehat{E}_{rs}$) es uno (dos), por consiguiente los lados derechos de las expresiones (2.108) y (2.109) incluyen términos de hasta dos y cuatro operadores anidados respectivamente.

La condición (2.110) también se puede utilizar para demostrar que para un operador \widehat{O} de rango $m_{\widehat{O}}$, el estado

$$\left[\left[\dots \left[\left[\widehat{O}, \widehat{T}_{n_1} \right], \widehat{T}_{n_2} \right], \dots \right], \widehat{T}_{n_k} \right] |\text{HF}\rangle, \quad (2.111)$$

es una combinación lineal de determinantes con rango de excitación s en el intervalo^[32]

$$\sum_{i=1}^k n_i - m_{\widehat{O}} \leq s \leq \sum_{i=1}^k n_i + m_{\widehat{O}} - k, \quad (2.112)$$

en el cual, el rango $m_{\widehat{O}}$ es el número de operadores elementales de creación o aniquilación del operador dividido entre dos. Las desigualdades (2.112) determinan el grado de excitación de los operadores cúmulo, \widehat{T}_i dentro de la expansión (2.105).

Capítulo 3

Objetivos generales

- Determinar la matrices Lagrangianas de uno y dos electrones basadas en el Lagrangiano de cúmulos acoplados, para así incluir correlación electrónica dinámica en la partición de la energía electrónica del método de átomos cuánticos interactuantes. Este enfoque permite el cálculo de propiedades moleculares distintas a la energía electrónica total en contraste con el uso de densidades de transición Hartree-Fock/cúmulos acoplados.
- Ilustrar este desarrollo en moléculas y en cúmulos de van der Waals cuya descripción adecuada requiera la consideración de correlación dinámica como por ejemplo en cúmulos de van der Waals y así, tener un mejor entendimiento a cerca de este tipo de sistemas.

Capítulo 4

Metodología y detalles computacionales

Para obtener los elementos de la matriz densidad relajada de dos electrones con el Lagrangiano de cúmulos acoplados, primero se determinan los conmutadores de la expresión (2.105) que contiene conmutadores anidados. Estos conmutadores se desarrollan desde el más interno al más externo. A continuación se muestra al conmutador interno que se presenta en la mayoría de ellos

$$\begin{aligned} \left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_1 \right] &= \sum_{ia} t_i^a \left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ai} \right] \\ &= \sum_{ia} t_i^a \left(\delta_{qa} \widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{rs} - \delta_{pi} \widehat{E}_{aq} \widehat{E}_{rs} + \delta_{sa} \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{ri} - \delta_{ri} \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{as} \right), \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde

$$\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ai} \right] = \underbrace{\left[\widehat{E}_{pq}, \widehat{E}_{ai} \right]}_{\delta_{qa} \widehat{E}_{pi} - \delta_{pi} \widehat{E}_{aq}} \widehat{E}_{rs} + \widehat{E}_{pq} \underbrace{\left[\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ai} \right]}_{\delta_{sa} \widehat{E}_{ri} - \delta_{ri} \widehat{E}_{as}}, \quad (4.2)$$

en la cual se usa la propiedad $\left[\widehat{A} \widehat{B}, \widehat{C} \right] = \widehat{A} \left[\widehat{B}, \widehat{C} \right] + \left[\widehat{A}, \widehat{C} \right] \widehat{B}$. Siguiendo los pasos anteriores y reemplazando a \widehat{T}_1 por $\widehat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{aijb} t_{ij}^{ab} \widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{bj}$ en la ecuación (4.1) se puede determinar el conmutador

$$\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_2 \right].$$

En seguida, se expone el desarrollo del conmutador $\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_1 \right]$ (ecuación (4.1)) anidado con \widehat{T}_1 ,

$$\begin{aligned} \left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right] &= \sum_{iajb} t_i^a t_j^b \left[\left(\delta_{qa} \widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{rs} - \delta_{pi} \widehat{E}_{aq} \widehat{E}_{rs} + \delta_{sa} \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{ri} - \delta_{ri} \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{as} \right), \widehat{E}_{bj} \right] \\ &= \sum_{iajb} t_i^a t_j^b \left(\delta_{qa} \left[\widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{bj} \right] - \delta_{pi} \left[\widehat{E}_{aq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{bj} \right] + \delta_{sa} \left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{ri}, \widehat{E}_{bj} \right] - \delta_{ri} \left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{as}, \widehat{E}_{bj} \right] \right) \\ &= \sum_{iajb} t_i^a t_j^b \left(\delta_{qa} \overset{0}{\delta_{ib}} \widehat{E}_{pj} \widehat{E}_{rs} - \delta_{qa} \delta_{pj} \widehat{E}_{bi} \widehat{E}_{rs} + \delta_{qa} \delta_{sb} \widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{rj} - \delta_{qa} \delta_{rj} \widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bs} \right. \\ &\quad - \delta_{pi} \delta_{qb} \widehat{E}_{aj} \widehat{E}_{rs} + \delta_{pi} \overset{0}{\delta_{aj}} \widehat{E}_{bj} \widehat{E}_{rs} - \delta_{pi} \delta_{sb} \widehat{E}_{aq} \widehat{E}_{rj} + \delta_{pi} \delta_{rj} \widehat{E}_{aq} \widehat{E}_{bs} \\ &\quad + \delta_{sa} \delta_{qb} \widehat{E}_{pj} \widehat{E}_{ri} - \delta_{sa} \delta_{pj} \widehat{E}_{bq} \widehat{E}_{ri} + \delta_{sa} \overset{0}{\delta_{ib}} \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rj} - \delta_{sa} \delta_{rj} \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{bi} \\ &\quad \left. - \delta_{ri} \delta_{qb} \widehat{E}_{pj} \widehat{E}_{as} + \delta_{ri} \delta_{pj} \widehat{E}_{bq} \widehat{E}_{as} - \delta_{ri} \delta_{sb} \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{aj} + \delta_{ri} \overset{0}{\delta_{aj}} \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{bs} \right), \end{aligned} \quad (4.3)$$

con $\delta_{pq} \neq 0$ si p y q son a la vez orbitales ocupados o virtuales. De manera similar, se calcula el conmutador anidado $\left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_2 \right]$ cambiando al segundo \widehat{T}_1 anidado en la ecuación (4.3) por \widehat{T}_2 . Para los conmutadores triple y cuádruplemente anidados con \widehat{T}_1 $\left[\left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right]$ y $\left[\left[\left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right]$, se requiere solamente tomar el resultado del conmutador (4.3) y conmutarlo con \widehat{T}_1 , ya sea una o dos veces. El conmutador $\left[\left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_2 \right]$ se halla de forma semejante al conmutador $\left[\left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right]$ sustituyendo el tercer \widehat{T}_1 anidado por \widehat{T}_2 .

Por último, se presenta al conmutador anidado $\left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_2 \right], \widehat{T}_2 \right]$ que es el conmutador más difícil de obtener,

$$\begin{aligned} \left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_2 \right], \widehat{T}_2 \right] &= \frac{1}{4} \sum_{\substack{iajb \\ kcld}} t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \left[\left(\delta_{qa} \widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bj} \widehat{E}_{rs} - \delta_{pi} \widehat{E}_{aq} \widehat{E}_{bj} \widehat{E}_{rs} + \delta_{qb} \widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{pj} \widehat{E}_{rs} - \delta_{pj} \widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{bq} \widehat{E}_{rs} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \delta_{sa} \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{ri} \widehat{E}_{bj} - \delta_{ri} \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{as} \widehat{E}_{bj} + \delta_{sb} \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{rj} - \delta_{rj} \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{bs} \right), \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4} \sum_{\substack{iajb \\ kcld}} t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \left(\delta_{qa} \left[\widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bj} \widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl} \right] - \delta_{pi} \left[\widehat{E}_{aq} \widehat{E}_{bj} \widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl} \right] + \delta_{qb} \left[\widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{pj} \widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl} \right] \right. \\
&\quad - \delta_{pj} \left[\widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{bq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl} \right] + \delta_{sa} \left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{ri} \widehat{E}_{bj}, \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl} \right] - \delta_{ri} \left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{as} \widehat{E}_{bj}, \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl} \right] \\
&\quad \left. + \delta_{sb} \left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{rj}, \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl} \right] - \delta_{rj} \left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{ai} \widehat{E}_{bs}, \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl} \right] \right), \tag{4.4}
\end{aligned}$$

donde la expresión (4.4) tiene ocho conmutadores de operadores de rango dos y tres. Por ejemplo, el primero de ellos se puede expresar como

$$\begin{aligned}
\left[\widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bj} \widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl} \right] &= \widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bj} \underbrace{\left[\widehat{E}_{rs}, \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl} \right]}_{-\left[\widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl}, \widehat{E}_{rs} \right]} + \underbrace{\left[\widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bj}, \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl} \right]}_{\widehat{E}_{ck} \left[\widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bj}, \widehat{E}_{dl} \right] + \left[\widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bj}, \widehat{E}_{ck} \right] \widehat{E}_{dl}} \widehat{E}_{rs} \\
&= - \widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bj} \left[\widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{dl}, \widehat{E}_{rs} \right] + \widehat{E}_{ck} \left[\widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bj}, \widehat{E}_{dl} \right] \widehat{E}_{rs} + \left[\widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bj}, \widehat{E}_{ck} \right] \widehat{E}_{dl} \widehat{E}_{rs} \\
&= - \widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bj} \left(\delta_{kr} \widehat{E}_{cs} \widehat{E}_{dl} - \delta_{cs} \widehat{E}_{rk} \widehat{E}_{dl} + \delta_{lr} \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{ds} - \delta_{ds} \widehat{E}_{ck} \widehat{E}_{rl} \right) \\
&\quad + \widehat{E}_{ck} \left(\overset{0}{\delta}_{id} \widehat{E}_{pl} \widehat{E}_{bj} - \delta_{pl} \widehat{E}_{di} \widehat{E}_{bj} + \overset{0}{\delta}_{jd} \widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bl} - \overset{0}{\delta}_{bl} \widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{dj} \right) \widehat{E}_{rs} \\
&\quad + \left(\overset{0}{\delta}_{ic} \widehat{E}_{pk} \widehat{E}_{bj} - \delta_{pk} \widehat{E}_{ci} \widehat{E}_{bj} + \overset{0}{\delta}_{jc} \widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{bk} - \overset{0}{\delta}_{bk} \widehat{E}_{pi} \widehat{E}_{cj} \right) \widehat{E}_{dl} \widehat{E}_{rs}. \tag{4.5}
\end{aligned}$$

Los siete conmutadores restantes de la expresión (4.4) se obtienen de manera similar. Puede observarse que el conmutador anidado \widehat{T}_2 con T_2 (ecuación (4.4)) es bastante extenso y por tanto el más complicado de determinar.

Después de obtener todos los conmutadores correspondientes de la ecuación (2.105) se procedió a obtener los elementos de matriz correspondientes. Para ilustrar este procedimiento, se considera la suma $\sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \bar{a} \left| \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs} \right| \text{HF} \right\rangle$. Para que el elemento de matriz dentro de la suma sea distinto de cero se debe cumplir que el grado de excitación de $\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}$ sea uno. Los grados de excitación posibles de \widehat{E}_{pq} se muestran en la Tabla 4.1. Además, el orbital s que es aniquilado debe de estar

ocupado en el estado $|\text{HF}\rangle$.

Tabla 4.1: Grados de excitación del operador general \hat{E}_{pq} , donde p y q pueden ser orbitales ocupados (i, j, \dots) o virtuales (a, b, \dots).

Grado de excitación	1	0		-1
\hat{E}_{pq}	\hat{E}_{ai}	\hat{E}_{ij}	\hat{E}_{ab}	\hat{E}_{ia}

Tabla 4.2: Posibles combinaciones para alcanzar los grados de excitación uno y dos a través del producto de los operadores $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}$, donde se utilizan los grados de excitación mostrados en la Tabla 4.1.

Grado de excitación	$\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}$		\hat{E}_{pq}	\hat{E}_{rs}	
1	1	0	\hat{E}_{ai}	\hat{E}_{ii}	\hat{E}_{ab}
	0	1	\hat{E}_{ij}	\hat{E}_{ab}	\hat{E}_{ai}
2	1	1	\hat{E}_{ai}	\hat{E}_{ai}	

En la Tabla 4.2, se exhiben las posibles combinaciones para lograr los grados de excitación uno y dos. De esta tabla salen cuatro posibilidades para generar una excitación de grado uno, la correspondiente a $\hat{E}_{rs} = \hat{E}_{ab}$ con $s = b$ inclumpe la condición que s debe ser un orbital ocupado.

Por lo tanto, solo tenemos tres posibilidades para que el elemento de matriz $\left\langle \begin{matrix} \bar{a} \\ i \end{matrix} \right| \hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs} |\text{HF}\rangle$ sea distinto de cero,

a) p vir, q ocu, r ocu, s ocu, la cual implica

$$\begin{aligned}
\sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \left| \widehat{E}_{pq} \underbrace{\widehat{E}_{rs}}_{2\delta_{rs}|\text{HF}\rangle} \right| \widehat{E}_{pq}|\text{HF}\rangle \right\rangle &= \sum_{ia} \bar{t}_i^a 2\delta_{rs} \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \left| \widehat{E}_{pq}|\text{HF}\rangle \right. \right\rangle \\
&= \sum_{ia} \bar{t}_i^a 2\delta_{rs} \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \left| \begin{array}{c} p \\ q \end{array} \right. \right\rangle \\
&= 2 \sum_{ia} \bar{t}_i^a \delta_{rs} \delta_{ap} \delta_{iq} \\
&= \bar{t}_q^p \delta_{rs}.
\end{aligned} \tag{4.6}$$

b) p ocu, q ocu, r vir, s ocu, que trae consigo,

$$\begin{aligned}
\sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \left| \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}|\text{HF}\rangle \right. \right\rangle &= \sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \left| \left([\widehat{E}_{pq}, \widehat{E}_{rs}] + \widehat{E}_{rs} \widehat{E}_{pq} \right) |\text{HF}\rangle \right. \right\rangle \\
&= \sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\{ \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \left| \left(\delta_{qr} \widehat{E}_{ps} - \delta_{ps} \widehat{E}_{rq} \right) |\text{HF}\rangle + 2\delta_{pq} \delta_{ar} \delta_{is} \right. \right\rangle \right\} \\
&= \sum_{ia} \bar{t}_i^a \left(-\delta_{ps} \delta_{ar} \delta_{iq} + 2\delta_{pq} \delta_{ar} \delta_{is} \right) \\
&= 2\bar{t}_s^r \delta_{pq} - \bar{t}_q^r \delta_{ps}.
\end{aligned} \tag{4.7}$$

c) p vir, q vir, r vir, s ocu, condición que trae como consecuencia que:

$$\begin{aligned}
\sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \middle| \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} | \text{HF} \right\rangle &= \sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \middle| \left([\hat{E}_{pq}, \hat{E}_{rs}] + \hat{E}_{rs} \hat{E}_{pq} \right) | \text{HF} \right\rangle \\
&= \sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \middle| \left(\delta_{qr} \hat{E}_{ps} - \delta_{ps} \hat{E}_{rq} \right) | \text{HF} \right\rangle \\
&= \sum_{ia} \bar{t}_i^a \delta_{qr} \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \middle| \hat{E}_{ps} | \text{HF} \right\rangle \\
&= \sum_{ia} \bar{t}_i^a \delta_{qr} \delta_{ap} \delta_{is} \\
&= \bar{t}_s^p \delta_{qr}. \tag{4.8}
\end{aligned}$$

Finalmente, las ecuaciones (4.6) a (4.8) son cada uno de los elementos de matriz de la expresión (5.2).

Para que el elemento de matriz $\left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \bar{b} \\ ij \end{array} \middle| \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} | \text{HF} \right\rangle$ sea distinto de cero, se necesita que el grado de excitación de $\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}$ sea igual a dos, lo que implica que p y r sean virtuales y que q y s sean ocupados (Tabla 4.2), así,

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \sum_{iajb} \tilde{t}_{ij}^{ab} \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \bar{b} \\ ij \end{array} \middle| \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} | \text{HF} \right\rangle &= \frac{1}{2} \sum_{iajb} \tilde{t}_{ij}^{ab} \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \bar{b} \\ ij \end{array} \middle| \begin{array}{c} pr \\ qs \end{array} \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{iajb} \tilde{t}_{ij}^{ab} (\delta_{ap} \delta_{br} \delta_{iq} \delta_{js} + \delta_{ar} \delta_{bp} \delta_{is} \delta_{jq}) \\
&= \frac{1}{2} (\tilde{t}_{qs}^{pr} + \tilde{t}_{sq}^{rp}) \\
&= \tilde{t}_{qs}^{pr}, \tag{4.9}
\end{aligned}$$

donde se ha usado la relación de simetría $\tilde{t}_{qs}^{pr} = \tilde{t}_{sq}^{rp}$. De manera similar se calculan el resto de elementos de matriz teniendo en cuenta las excitaciones simples y dobles a partir de la acción de dos o más operadores \hat{E}_{pq} sobre el estado $|\text{HF}\rangle$ lo que conduce a las expresiones (5.3) a (5.16).

Los cálculos de estructura electrónica con la aproximación CCSD se realizaron con el programa MOLPRO. Una vez hechos estos cálculos, se extrajeron las amplitudes CC y los multiplicadores de Lagrange para obtener las matrices de uno y dos electrones requeridas. Los orbitales canónicos de HF junto con las matrices de uno y dos electrones del Lagrangiano de cúmulos acoplados constituyen la información necesaria para llevar a cabo la partición de la energía electrónica de acuerdo con el método IQA.

Las especificaciones de los cálculos hechos en esta tesis se indican a continuación. Se optimizó la geometría de las moléculas H_2 , LiH, H_2O , N_2 y CO con la aproximación CCSD/cc-pVDZ con el programa de química cuántica MOLPRO versión 2012.1.^[36] Estas moléculas fueron consideradas para ilustrar la inclusión de correlación dinámica en la partición de la energía IQA y para ser comparadas con los resultados de Chávez-Calvillo *et al.*^[27] Además, éstas moléculas son un punto de partida para poder posteriormente tratar sistemas que contengan interacciones intermoleculares.

Por otro lado, la estructura de equilibrio del cúmulo molecular $\text{H}_2\cdots\text{H}_2$ se determinó con el mismo método de estructura electrónica pero con el conjunto de funciones base 6-311++G(2d,2p). El dímero molecular de hidrógeno en forma de T se examinó como un arquetipo de cúmulo de van der Waals para el cual la correlación dinámica juega un papel crucial. Para la determinación de la geometría de las especies involucradas en la sustitución nucleofílica bimolecular entre el fluoruro de metilo y el anión F^- , es decir, CH_3F , $\text{F}^-\cdots\text{CH}_3\text{F}$ y $[\text{F}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{F}]^-$ se usó el método CCSD/6-31+G*.

Posteriormente, se realizó un cálculo de punto simple a todos los sistemas, para obtener las

amplitudes de cúmulos acoplados simples y dobles junto con los multiplicadores del Lagrangiano de CC y los orbitales canónicos HF. El cálculo de la energía total, dipolo eléctrico y cuadrupolo en términos de las matrices de uno y dos electrones se hizo con el programa IMOLINT^[37]. La partición de la energía IQA fue calculada con el programa PROMOLDEN^[38].

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Elementos de la matriz relajada de dos electrones

Para la matriz densidad relajada de dos electrones (ecuación (2.102)) y comenzando por el primer término del lado derecho de la ecuación, se obtuvieron los siguientes elementos de matriz:^[39]

$$\langle \text{HF} | \widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs} \exp(\widehat{T}) | \text{HF} \rangle = \begin{cases} 4\delta_{pq}\delta_{rs} & \text{si } p, q, r, s \in \text{ocu} \\ 4\delta_{pq}t_r^s & \text{si } p, q, r \in \text{ocu}; s \in \text{vir} \\ 4\delta_{rs}t_p^q - 2\delta_{ps}t_t^q & \text{si } p, r, s \in \text{ocu}; q \in \text{vir} \\ 4(t_p^q t_r^s + t_{pr}^{qs}) - 2(t_p^s t_r^q + t_{pr}^{sq}) & \text{si } p, r \in \text{ocu}; q, s \in \text{vir} \\ 2\delta_{qr}\delta_{ps} & \text{si } p, s \in \text{ocu}; q, r \in \text{vir} \\ 2\delta_{qr}t_p^s & \text{si } p \in \text{ocu}; q, r, s \in \text{vir} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases}, \quad (5.1)$$

después, el segundo término del lado derecho de la ecuación que se escribe como una suma que contiene conmutadores anidados (ecuación (2.105)) da origen a las ecuaciones (5.2) a (5.16)

$$\sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \bar{a} \left| \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} \right| i \right\rangle_{\text{HF}} = \begin{cases} 2\delta_{pq} \bar{t}_s^r - \delta_{ps} \bar{t}_q^r & \text{si } p, q, s \in \text{ocu}; r \in \text{vir} \\ 2\delta_{rs} \bar{t}_q^p & \text{si } p \in \text{vir}; q, r, s \in \text{ocu} \\ \delta_{qr} \bar{t}_s^p & \text{si } p, q, r \in \text{vir}; s \in \text{ocu} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (5.2)$$

$$\sum_{ai \geq bj} \bar{t}_{ij}^{ab} \left\langle \bar{ab} \left| \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} \right| ij \right\rangle_{\text{HF}} = \begin{cases} \bar{t}_{qs}^{pr} & \text{si } p, r \in \text{vir}; q, s \in \text{ocu} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (5.3)$$

$$\sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \bar{a} \left| [\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1] \right| i \right\rangle_{\text{HF}} = \begin{cases} \sum_a (\delta_{sp} \bar{t}_{qr}^a - 2\delta_{rs} \bar{t}_{qp}^a - 2\delta_{pq} \bar{t}_{sr}^a) & \text{si } p, q, r, s \in \text{ocu} \\ 2\delta_{pq} \sum_i \bar{t}_i^r t_i^s - \bar{t}_q^r t_p^s & \text{si } p, q \in \text{ocu}; r, s \in \text{vir} \\ 2\bar{t}_s^r t_p^q - \delta_{ps} \sum_i \bar{t}_i^r t_i^q - \delta_{qr} \sum_a \bar{t}_{sp}^a & \text{si } p, s \in \text{ocu}; q, r \in \text{vir} \\ 2\bar{t}_{qr}^{ps} & \text{si } p, s \in \text{vir}; q, r \in \text{ocu} \\ 2\delta_{rs} \sum_i \bar{t}_i^p t_i^q - \bar{t}_s^p t_r^q & \text{si } p, q \in \text{vir}; r, s \in \text{ocu} \\ \delta_{qr} \sum_i \bar{t}_i^p t_i^s & \text{si } p, q, r, s \in \text{vir} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (5.4)$$

$$\sum_{ai \geq bj} \overline{t_{ij}^{ab}} \left\langle \begin{array}{c} \overline{ab} \\ ij \end{array} \right| \left[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1 \right] |\text{HF}\rangle = \left\{ \begin{array}{l} - \sum_a \overline{t_{qs}^{ar} t_p^{sa}} \quad \text{si } p, q, s \in \text{ocu}; r \in \text{vir} \\ - \sum_a \overline{t_{sq}^{ap} t_r^{ra}} \quad \text{si } p \in \text{vir}; q, r, s \in \text{ocu} \\ \sum_i \overline{t_{iq}^{rp} t_i^{rs}} \quad \text{si } p, r, s \in \text{vir}; q \in \text{ocu} \\ \sum_i \overline{t_{is}^{pr} t_i^{rq}} \quad \text{si } p, q, r \in \text{vir}; s \in \text{ocu} \\ 0 \quad \text{en cualquier otro caso.} \end{array} \right. \quad (5.5)$$

$$\sum_{ia} \overline{t_i^{a}} \left\langle \begin{array}{c} \overline{a} \\ i \end{array} \right| \left[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_2 \right] |\text{HF}\rangle = \left\{ \begin{array}{l} \delta_{pq} \sum_{ai} \overline{t_i^a} (4t_{ir}^{as} - 2t_{ir}^{sa}) + \sum_a \overline{t_q^a} (t_{pr}^{sa} - 2t_{pr}^{as}) \quad \text{si } p, q, r \in \text{ocu}; s \in \text{vir} \\ \sum_{ai} \overline{t_i^a} (\delta_{ps} (t_{ir}^{qa} - 2t_{ir}^{aq}) + \delta_{rs} (4t_{ip}^{aq} - 2t_{ip}^{qa})) \quad \text{si } p, r, s \in \text{ocu}; \\ \quad + \sum_a \overline{t_s^a} (t_{pr}^{aq} - 2t_{pr}^{qa}) \quad q \in \text{vir} \\ \delta_{qr} \sum_{ia} \overline{t_i^a} (2t_{ip}^{as} - t_{ip}^{sa}) + \sum_i \overline{t_i^r} (2t_{ip}^{sq} - t_{ip}^{qs}) \quad \text{si } p \in \text{ocu}; q, r, s \in \text{vir} \\ \sum_i \overline{t_i^p} (2t_{ir}^{qs} - t_{ir}^{sq}) \quad \text{si } p, q, s \in \text{vir}; r \in \text{ocu} \\ 0 \quad \text{en cualquier otro caso.} \end{array} \right. \quad (5.6)$$

$$\left. \begin{aligned}
& \delta_{ps} \sum_{iab} \widetilde{t}_{iq}^{ab} t_{ir}^{ab} + \sum_{ab} \widetilde{t}_{qs}^{ab} t_{pr}^{ab} - 2 \sum_{iab} \left(\widetilde{\delta}_{pq} t_{is}^{ab} t_{ir}^{ab} + \widetilde{\delta}_{rs} t_{iq}^{ab} t_{ip}^{ab} \right) && \text{si } p, q, r, s \in \text{ocu} \\
& 2\delta_{pq} \sum_{ij} \widetilde{t}_{ij}^{ar} t_{ij}^{as} - \sum_{ia} \left(\widetilde{t}_{iq}^{ra} t_{ip}^{sa} + \widetilde{t}_{iq}^{ar} t_{ip}^{as} \right) && \text{si } p, q \in \text{ocu}; r, s \in \text{vir} \\
& \sum_{ia} \widetilde{t}_{is}^{ar} (2t_{ip}^{aq} - t_{ip}^{qa}) - \delta_{qr} \sum_{iab} \widetilde{t}_{is}^{ab} t_{ip}^{ab} - \delta_{ps} \sum_{ija} \widetilde{t}_{ij}^{ar} t_{ij}^{aq} && \text{si } p, s \in \text{ocu}; q, r \in \text{vir} \\
& \sum_{ia} \widetilde{t}_{iq}^{ap} (2t_{ir}^{as} - t_{ir}^{sa}) && \text{si } p, s \in \text{vir}; q, r \in \text{ocu} \\
& 2\delta_{rs} \sum_{ija} \widetilde{t}_{ij}^{ap} t_{ij}^{aq} - \sum_{ia} \left(\widetilde{t}_{is}^{ap} t_{ir}^{aq} + \widetilde{t}_{is}^{pa} t_{ir}^{qa} \right) && \text{si } p, q \in \text{vir}; r, s \in \text{ocu} \\
& \delta_{qr} \sum_{ija} \widetilde{t}_{ij}^{ap} t_{ij}^{as} + \sum_{ij} \widetilde{t}_{ij}^{pr} t_{ij}^{qs} && \text{si } p, q, r, s \in \text{vir} \\
& 0 && \text{en cualquier otro caso.}
\end{aligned} \right\} \sum_{ai \geq bj} \overline{t}_{ij}^{ab} \left\langle \overline{ab} \left| \left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_2 \right] \right| \text{HF} \right\rangle = \quad (5.7)$$

$$\left. \begin{aligned}
& \sum_a \overline{t}_q^a (t_p^s t_r^a - 2t_p^a t_r^s +) - 2\delta_{pq} \sum_{ia} \overline{t}_i^a t_i^s t_r^a && \text{si } p, q, r \in \text{ocu}; s \in \text{vir} \\
& \sum_{ia} \overline{t}_i^a t_i^q (\delta_{sp} t_r^a - 2\delta_{rs} t_p^a) + \sum_a \overline{t}_s^a (t_p^a t_r^q - 2t_p^q t_r^a) && \text{si } p, r, s \in \text{ocu}; q \in \text{vir} \\
& \sum_i \overline{t}_i^r (2t_i^s t_p^q - t_i^q t_p^s) - \delta_{qr} \sum_{ia} \overline{t}_i^a t_i^s t_p^a && \text{si } p \in \text{ocu}; q, r, s \in \text{vir} \\
& \sum_i \overline{t}_i^p (2t_i^q t_r^s - t_i^s t_r^q) && \text{si } p, q, s \in \text{vir}; r \in \text{ocu} \\
& 0 && \text{en cualquier otro caso.}
\end{aligned} \right\} \frac{1}{2} \sum_{ia} \overline{t}_i^a \left\langle \overline{a} \left| \left[\left[\widehat{E}_{pq} \widehat{E}_{rs}, \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right] \right| \text{HF} \right\rangle = \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{ai \geq bj} \overline{t_{ij}^{ab}} \left\langle \begin{array}{c} \overline{ab} \\ i, j \end{array} \right| \left[\left[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1 \right], \hat{T}_1 \right] | \text{HF} \rangle = \\
& \left\{ \begin{array}{l} \sum_{ab} \overline{t_{qs}^{ab} t_{pr}^{ab}} \quad \text{si } p, q, r, s \in \text{ocu} \\ - \sum_{ia} \overline{t_{iq}^{ra} t_i^{sa} t_p} \quad \text{si } p, q \in \text{ocu}; r, s \in \text{vir} \\ - \sum_{ia} \overline{t_{is}^{ar} t_i^{qa} t_p} \quad \text{si } p, s \in \text{ocu}; q, r \in \text{vir} \\ - \sum_{ia} \overline{t_{iq}^{ap} t_i^{sa} t_r} \quad \text{si } p, s \in \text{vir}; q, r \in \text{ocu} \\ - \sum_{ia} \overline{t_{si}^{ap} t_i^{qa} t_r} \quad \text{si } p, q \in \text{vir}; r, s \in \text{ocu} \\ + \sum_{ij} \overline{t_{ij}^{pr} t_i^{qs} t_j} \quad \text{si } p, q, r, s \in \text{vir} \\ 0 \quad \text{en cualquier otro caso.} \end{array} \right. \quad (5.9)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{ia} \overline{t_i^a} \left\langle \begin{array}{c} \overline{a} \\ i \end{array} \right| \left[\left[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1 \right], \hat{T}_2 \right] | \text{HF} \rangle = \\
& \left\{ \begin{array}{l} \sum_{ia} \overline{t_i^a} (2t_r^{sa} (2t_{ip}^{aq} - t_{ip}^{qa}) + t_r^q (t_{ip}^{sa} - 2t_{ip}^{as})) \\ + t_r^a (t_{ip}^{qs} - 2t_{ip}^{sq}) + t_p^s (t_{ir}^{qa} - 2t_{ir}^{aq}) \\ + t_i^q (t_{pr}^{sa} - 2t_{pr}^{as}) + t_i^s (t_{rp}^{qa} - 2t_{rp}^{aq}) \\ + 2t_p^q (2t_{ir}^{as} - t_{ir}^{sa}) + t_p^a (t_{ir}^{sq} - 2t_{ir}^{qs}) \\ 0 \quad \text{en cualquier otro caso.} \end{array} \right. \quad (5.10)
\end{aligned}$$

si $p, r \in \text{ocu}; q, s \in \text{vir}$

$$\left. \begin{aligned}
& \sum_{ai \geq bj} \overline{t_{ij}^{ab}} \left\langle \begin{array}{c} \overline{ab} \\ ij \end{array} \right| \left[[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1], \hat{T}_2 \right] | \text{HF} \rangle = \\
& \left\{ \begin{aligned}
& \sum_{iab} \overline{t_{iq}^{ba}} \left(-2t_{ip}^{ba} t_r^s + t_{ir}^{ab} t_p^s + t_{pr}^{ab} t_i^s + t_{ip}^{sa} t_r^b + t_{ip}^{bs} t_r^a \right. \\
& \left. + t_{ir}^{sb} t_p^a - 2t_{ir}^{bs} t_p^a \right) - 2\delta_{pq} \sum_{ijab} \overline{t_{ij}^{ab}} \left(t_{ji}^{bs} t_r^a + t_{jr}^{ba} t_i^s \right) \\
& \sum_{iab} \overline{t_{is}^{ba}} \left(t_{ip}^{ba} t_r^q + t_{pr}^{ba} t_i^q - 2t_{ir}^{ba} t_p^q + t_{ip}^{qb} t_r^a - 2t_{ip}^{bq} t_r^a \right. \\
& \left. + t_{ir}^{qa} t_p^b + t_{ir}^{bq} t_p^a \right) + \delta_{ps} \sum_{ijab} \overline{t_{ij}^{ab}} \left(t_{jr}^{ba} t_i^q + t_{ij}^{qb} t_r^a \right) \\
& - 2\delta_{rs} \sum_{ijab} \overline{t_{ij}^{ab}} \left(t_{ji}^{bq} t_p^a + t_{jp}^{ba} t_i^q \right) \\
& \sum_{ija} -\overline{t_{ij}^{ra}} \left(2t_{ij}^{sa} t_p^q - t_{ij}^{qa} t_p^s - t_{ij}^{sq} t_p^a - t_{ip}^{sa} t_j^q - t_{jp}^{sa} t_i^q \right. \\
& \left. - t_{jp}^{as} t_i^q + 2t_{jp}^{aq} t_i^s \right) - \delta_{qr} \sum_{ijab} \overline{t_{ij}^{ab}} \left(t_{ij}^{as} t_p^b + t_{jp}^{ba} t_i^s \right) \\
& \sum_{ija} \overline{t_{ij}^{pa}} \left(2t_{ij}^{qa} t_r^s - t_{ij}^{sa} t_r^q - t_{ji}^{sq} t_r^a - t_{ir}^{sa} t_j^q - t_{ir}^{qa} t_j^s \right. \\
& \left. + 2\overline{t_{ij}^{pa}} t_{jr}^{as} t_i^q - t_{jr}^{aq} t_i^s \right) \\
& \left. \vphantom{\sum_{iab}} \right\} 0
\end{aligned} \right.
\end{aligned}$$

si $p, q, r \in \text{ocu}; s \in \text{vir}$
 si $p, r, s \in \text{ocu}; q \in \text{vir}$
 si $p, q, r, s \in \text{ocu}; q, r, s \in \text{vir}$
 si $p, q, s \in \text{vir}; r \in \text{ocu}$
 en cualquier otro caso.

$$\frac{1}{2} \sum_{ai \geq bj} \overline{t_{ij}^{ab}} \left\langle \overline{ab} \left| \left[\left[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_2 \right], \hat{T}_2 \right] \right| \text{HF} \right\rangle = \begin{cases} \sum_{iajb} \widetilde{t_{ij}^{ab}} \left(t_{ij}^{qb} t_{pr}^{sa} - 2t_{ij}^{as} t_{pr}^{qb} - 2t_{ij}^{qb} t_{pr}^{as} + t_{ij}^{sb} t_{pr}^{aq} \right. \\ \left. + t_{ij}^{sq} t_{pr}^{ba} + t_{ip}^{qa} t_{jr}^{sb} - 2t_{ip}^{aq} t_{jr}^{sb} - 2t_{ip}^{ab} t_{jr}^{qs} + t_{ip}^{as} t_{jr}^{qb} \right. \\ \left. + t_{ip}^{sb} t_{jr}^{qa} - 2t_{ip}^{qa} t_{jr}^{bs} + 4t_{ip}^{aq} t_{jr}^{bs} + t_{ip}^{sa} t_{jr}^{bq} - 2t_{ip}^{as} t_{jr}^{bq} \right. \\ \left. - 2t_{ip}^{sq} t_{jr}^{ba} + t_{ip}^{qs} t_{jr}^{ba} + t_{ir}^{sq} t_{jp}^{ba} \right) \\ 0 \end{cases} \quad \text{si } p, r \in \text{ocu}; q, s \in \text{vir} \quad (5.12)$$

en cualquier otro caso.

$$\frac{1}{6} \sum_{ia} \overline{t_i^a} \left\langle \overline{a} \left| \left[\left[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1 \right], \hat{T}_1 \right] \right| \text{HF} \right\rangle = \begin{cases} \sum_{ia} \overline{t_i^a} \left(t_i^{st} t_r^{aq} + t_i^{qt} t_r^{sa} - 2t_i^{qt} t_r^{as} - 2t_i^{st} t_r^{aq} \right) \\ 0 \end{cases} \quad \text{si } p, r \in \text{ocu}; q, s \in \text{vir} \quad (5.13)$$

en cualquier otro caso.

$$\frac{1}{6} \sum_{ai \geq bj} \widetilde{t_{ij}^{ab}} \left\langle \overline{ab} \left| \left[\left[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1 \right], \hat{T}_1 \right] \right| \text{HF} \right\rangle = \begin{cases} \sum_{iab} \widetilde{t_{ij}^{ab}} t_i^{st} t_r^{aq} & \text{si } p, q, r \in \text{ocu}; s \in \text{vir} \\ \sum_{iab} \widetilde{t_{is}^{ab}} t_i^{qt} t_r^{sa} & \text{si } p, r, s \in \text{ocu}; q \in \text{vir} \\ - \sum_{ija} \widetilde{t_{ij}^{ar}} t_i^{qt} t_r^{sa} & \text{si } p \in \text{ocu}; q, r, s \in \text{vir} \\ - \sum_{ija} \widetilde{t_{ij}^{ap}} t_i^{st} t_r^{aq} & \text{si } p, q, s \in \text{vir}; r \in \text{ocu} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{ai \geq bj} \bar{t}_{ij}^{ab} \left\langle \overline{ab} \left| \left[\left[\left[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1 \right], \hat{T}_1 \right], \hat{T}_2 \right] \right| \text{HF} \right\rangle = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{ijab} \widetilde{t}_{ij}^{ab} \left(-2t_{ij}^{qb} t_p^a t_r^s - 2t_i^q t_{jp}^a t_r^s \right. \\ \left. + t_{ij}^{sb} t_p^a t_q + t_{ij}^{sq} t_p^b t_a + t_{ij}^{qb} t_p^s t_a \right. \\ \left. - 2t_{ij}^{sb} t_q t_a + t_{ij}^{st} t_p^q t_a + t_i^q t_{jp}^s t_a \right. \\ \left. - 2t_i^s t_{jp}^q t_a + t_i^q t_{jr}^b t_p + t_i^q t_{js}^s t_{pr} \right. \\ \left. - 2t_i^s t_{jr}^b t_a + t_i^q t_{jr}^s t_a + t_i^s t_{jr}^q t_p \right. \\ \left. - 2t_i^q t_{jr}^b t_a + t_i^s t_{jr}^q t_a + t_i^s t_{jp}^q t_r \right. \\ \left. + t_i^q t_{jp}^s t_r \right) \\ 0 \end{array} \right. \quad \text{si } p, r \in \text{ocu}; q, s \in \text{vir} \quad (5.15)$$

en cualquier otro caso.

$$\frac{1}{24} \sum_{ai \geq bj} \bar{t}_{ij}^{ab} \left\langle \overline{ab} \left| \left[\left[\left[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1 \right], \hat{T}_1 \right], \hat{T}_1 \right] \right| \text{HF} \right\rangle = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{ijab} \widetilde{t}_{ij}^{ab} t_i^q t_j^s t_p^a t_r^b \quad \text{si } p, r \in \text{ocu}; q, s \in \text{vir} \\ 0 \quad \text{en cualquier otro caso.} \end{array} \right. \quad (5.16)$$

El tercer y último término de la ecuación (2.102) está dado por la ecuación (2.103).

A continuación se presentan los elementos de matriz de uno y dos electrones para el Lagrangiano CC dependiente del espín que permite separar la correlación dinámica en correlación de Fermi y Coulomb^a de manera similar como se hizo con densidades de transición en el trabajo de Ruiz *et al.*^[40,41]

$$\langle \text{HF} | \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{r\tau}^\dagger \hat{a}_{s\tau} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle = \begin{cases} \delta_{pq} \delta_{rs} & \text{si } p, q, r, s \in \text{ocu} \\ \delta_{pq} t_r^s & \text{si } p, q, r \in \text{ocu}; s \in \text{vir} \\ \delta_{rs} t_p^q - \delta_{\sigma\tau} \delta_{ps} t_r^q & \text{si } p, r, s \in \text{ocu}; q \in \text{vir} \\ t_p^q t_r^s + t_{pr}^{qs} - \delta_{\sigma\tau} (t_p^s t_r^q + t_{pr}^{sq}) & \text{si } p, r \in \text{ocu}; q, s \in \text{vir} \\ \delta_{\sigma\tau} \delta_{qr} \delta_{ps} & \text{si } p, s \in \text{ocu}; q, r \in \text{vir} \\ \delta_{\sigma\tau} \delta_{qr} t_p^s & \text{si } p \in \text{ocu}; q, r, s \in \text{vir} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (5.17)$$

$$\sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \middle| \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{r\tau}^\dagger \hat{a}_{s\tau} | \text{HF} \right\rangle = \begin{cases} \frac{\delta_{pq} \bar{t}_s^r}{2} - \frac{\delta_{\sigma\tau} \delta_{ps} \bar{t}_q^r}{2} & \text{si } p, q, s \in \text{ocu}; r \in \text{vir} \\ \frac{\delta_{rs} \bar{t}_q^p}{2} & \text{si } p \in \text{vir}; q, r, s \in \text{ocu} \\ \frac{\delta_{\sigma\tau} \delta_{qr} \bar{t}_s^p}{2} & \text{si } p, q, r \in \text{vir}; s \in \text{ocu} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (5.18)$$

^aLa correlación de Fermi es la generada por la interacción entre electrones con la misma coordenada de espín, mientras que la correlación de Coulomb se da entre electrones con coordenadas de espín distintas.

$$\sum_{\substack{ab \\ ai \geq bj}} \bar{t}_{ij}^{ab} \left\langle \begin{array}{c} ab \\ ij \end{array} \right| \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{r\tau}^\dagger \hat{a}_{s\tau} | \text{HF} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{3} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t}_{qs}^{pr} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t}_{qs}^{rp} \right) & \text{si } p, r \in \text{vir}; q, s \in \text{ocu} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (5.19)$$

$$\sum_{ia} \bar{t}_i^{\bar{a}} \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \right| \left[\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{r\tau}^\dagger \hat{a}_{s\tau}, \hat{T}_1 \right] | \text{HF} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{2} \sum_a (\delta_{\sigma\tau} \delta_{ps} \bar{t}_{qr}^{a} - \delta_{rs} \bar{t}_{qp}^{a} - \delta_{pq} \bar{t}_{sr}^{a}) & \text{si } p, q, r, s \in \text{ocu} \\ \frac{\delta_{pq}}{2} \sum_i \bar{t}_i^{rs} - \frac{\delta_{\sigma\tau}}{2} \bar{t}_{qp}^{rs} & \text{si } p, q \in \text{ocu}; r, s \in \text{vir} \\ \frac{\bar{t}_s^{r} \bar{t}_q}{2} - \frac{\delta_{\sigma\tau} \delta_{ps}}{2} \sum_i \bar{t}_i^{r} \bar{t}_i^q - \frac{\delta_{\sigma\tau} \delta_{qr}}{2} \sum_a \bar{t}_{s,p}^a & \text{si } p, s \in \text{ocu}; q, r \in \text{vir} \\ \frac{\bar{t}_q^p \bar{t}_r}{2} & \text{si } p, s \in \text{vir}; q, r \in \text{ocu} \\ \frac{\delta_{rs}}{2} \sum_i \bar{t}_i^p \bar{t}_i^q - \frac{\delta_{\sigma\tau}}{2} \bar{t}_{st}^p \bar{t}_q & \text{si } p, q \in \text{vir}; r, s \in \text{ocu} \\ \frac{\delta_{\sigma\tau} \delta_{qr}}{2} \sum_i \bar{t}_i^p \bar{t}_i^s & \text{si } p, q, r, s \in \text{vir} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (5.20)$$

$$\sum_{ai \geq bj} \overline{t_{ij}^{ab}} \left\langle \begin{array}{c} \overline{ab} \\ ij \end{array} \right| \left[\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{r\tau}^\dagger \hat{a}_{s\tau} \right] \hat{T}_1 | \text{HF} \rangle = \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{3} \sum_a \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{qs}^{ar}} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{sq}^{ar}} \right) t_p^a \quad \text{si } p, q, s \in \text{ocu}; r \in \text{vir} \\ -\frac{1}{3} \sum_a \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{sq}^{ap}} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{qs}^{ap}} \right) t_r^a \quad \text{si } p \in \text{vir}; q, r, s \in \text{ocu} \\ \frac{1}{3} \sum_i \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{iq}^{rp}} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{iq}^{pr}} \right) t_i^s \quad \text{si } p, r, s \in \text{vir}; q \in \text{ocu} \\ \frac{1}{3} \sum_i \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{is}^{pr}} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{is}^{rp}} \right) t_i^q \quad \text{si } p, q, r \in \text{vir}; s \in \text{ocu} \\ 0 \end{array} \right. \quad \text{en cualquier otro caso.} \quad (5.21)$$

$$\sum_{ia} \overline{t_i^a} \left\langle \begin{array}{c} \overline{a} \\ i \end{array} \right| \left[\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{r\tau}^\dagger \hat{a}_{s\tau} \right] \hat{T}_2 | \text{HF} \rangle = \left\{ \begin{array}{l} \delta_{pq} \sum_{ai} \overline{t_i^a} \left(t_{ir}^{as} - \frac{1}{2} t_{ir}^{sa} \right) + \frac{1}{2} \sum_a \overline{t_q^a} \left(\delta_{\sigma\tau} t_{pr}^{sa} - t_{pr}^{as} \right) \quad \text{si } p, q, r \in \text{ocu}; s \in \text{vir} \\ \sum_{ai} \overline{t_i^a} \left(\delta_{\sigma\tau} \delta_{ps} \left(\frac{t_{ir}^{qa}}{2} - t_{ir}^{aq} \right) \delta_{rs} \left(t_{ip}^{aq} - \frac{t_{ip}^{qa}}{2} \right) \right) \\ \quad + \frac{1}{2} \sum_a \overline{t_s^a} \left(\delta_{\sigma\tau} t_{pr}^{aq} - t_{pr}^{qa} \right) \quad \text{si } p, r, s \in \text{ocu}; q \in \text{vir} \\ \delta_{\sigma\tau} \delta_{qr} \sum_{ia} \overline{t_i^a} \left(t_{ip}^{as} - \frac{t_{ip}^{sa}}{2} \right) + \frac{1}{2} \sum_i \overline{t_i^a} \left(t_{ip}^{sq} - \delta_{\sigma\tau} t_{ip}^{qs} \right) \quad \text{si } p \in \text{ocu}; q, r, s \in \text{vir} \\ \frac{1}{2} \sum_i \overline{t_i^p} \left(t_{ir}^{qs} - \delta_{\sigma\tau} t_{ir}^{sq} \right) \quad \text{si } p, q, s \in \text{vir}; r \in \text{ocu} \\ 0 \end{array} \right. \quad \text{en cualquier otro caso.} \quad (5.22)$$

$$\left. \begin{aligned}
& \frac{\delta_{\sigma\tau}\delta_{ps}}{2} \sum_{iab} \widetilde{t_{iq}^{ab}} t_{ir}^{ab} - \frac{1}{2} \sum_{iab} \left(\delta_{pq} \widetilde{t_{is}^{ab}} t_{ir}^{ab} + \delta_{rs} \widetilde{t_{iq}^{ab}} t_{ip}^{ab} \right) & \text{si } p, q, r, s \in \text{ocu} \\
& + \frac{1}{3} \sum_{ab} \widetilde{t_{qs}^{ab}} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{pr}^{ab} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{pr}^{ba} \right) \\
& \frac{\delta_{pq}}{2} \sum_{ija} \widetilde{t_{ij}^{ar} t_{is}^{as}} - \frac{\delta_{\sigma\tau}}{2} \sum_{ia} \widetilde{t_{iq}^{ar} t_{ip}^{as}} & \text{si } p, q \in \text{ocu}; r, s \in \text{vir} \\
& - \frac{1}{3} \sum_{ia} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{iq}^{ra}} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{iq}^{ar}} \right) t_{ip}^{sa} \\
& \frac{1}{2} \sum_{ia} \widetilde{t_{is}^{ar} t_{ip}^{aq}} - \frac{\delta_{\sigma\tau}\delta_{ps}}{2} \sum_{ija} \widetilde{t_{ij}^{ar} t_{ij}^{aq}} - \frac{\delta_{\sigma\tau}\delta_{qr}}{2} \sum_{iab} \widetilde{t_{is}^{ab}} t_{ip}^{ab} & \text{si } p, s \in \text{ocu}; q, r \in \text{vir} \\
& - \frac{1}{3} \sum_{ia} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{is}^{ar}} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{si}^{ar}} \right) t_{pi}^{aq} \\
& \sum_{ia} \widetilde{t_{iq}^{ap} t_{ir}^{as}} - \frac{1}{3} \sum_{ia} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{iq}^{ap} t_{ir}^{sa}} & \text{si } p, s \in \text{vir}; q, r \in \text{ocu} \\
& - \frac{1}{3} \sum_{ia} \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{iq}^{pa} t_{ir}^{sa}} \\
& \frac{\delta_{rs}}{2} \sum_{ija} \widetilde{t_{ij}^{ap} t_{ij}^{aq}} - \sum_{ia} \widetilde{t_{is}^{ap} t_{ir}^{aq}} & \text{si } p, q \in \text{vir}; r, s \in \text{ocu} \\
& - \frac{1}{3} \sum_{ia} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{is}^{pa}} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{is}^{ap}} \right) t_{ir}^{qa} \\
& \frac{\delta_{\sigma\tau}\delta_{qr}}{2} \sum_{ija} \widetilde{t_{ij}^{ap} t_{ij}^{as}} & \text{si } p, q, r, s \in \text{vir} \\
& + \frac{1}{3} \sum_{ij} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{ij}^{rp}} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \widetilde{t_{ij}^{pr}} \right) t_{ij}^{sq} \\
& 0
\end{aligned} \right\} = \sum_{a \geq b} \overline{t_{ij}^{ab}} \left\langle \begin{matrix} ab \\ ij \end{matrix} \right| [\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{r\tau}^\dagger \hat{a}_{s\tau}] \hat{T}_2 | \text{HF} \rangle =$$

en cualquier otro caso.

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \bar{a} \left| \left[\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{rr}^\dagger \hat{a}_{s\tau}, \hat{T}_1 \right], \hat{T}_1 \right| \text{HF} \right\rangle = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \sum_a \bar{t}_q^a (\delta_{\sigma\tau} t_p^s t_r^a - t_p^a t_r^s) - \frac{\delta_{pq}}{2} \sum_{ia} \bar{t}_i^a t_i^s t_r^a \quad \text{si } p, q, r \in \text{ocu}; s \in \text{vir} \\ \frac{1}{2} \sum_{ia} \bar{t}_i^a t_i^q (\delta_{\sigma\tau} \delta_{sp} t_r^a - \delta_{rs} t_p^a) + \frac{1}{2} \sum_a \bar{t}_s^a (\delta_{\sigma\tau} t_p^a t_r^q - t_p^q t_r^a) \quad \text{si } p, r, s \in \text{ocu}; q \in \text{vir} \\ \frac{1}{2} \sum_i \bar{t}_i^r (t_i^s t_p^q - \delta_{\sigma\tau} t_i^q t_p^s) - \frac{\delta_{\sigma\tau} \delta_{qr}}{2} \sum_{ia} \bar{t}_i^a t_i^s t_p^a \quad \text{si } p \in \text{ocu}; q, r, s \in \text{vir} \\ \frac{1}{2} \sum_i \bar{t}_i^p (x 2 t_i^q t_r^s - \delta_{\sigma\tau} t_i^s t_r^q) \quad \text{si } p, q, s \in \text{vir}; r \in \text{ocu} \\ 0 \quad \text{en cualquier otro caso.} \end{array} \right. \quad (5.24)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{a\bar{a} \geq b\bar{b}} \overline{t_{ij}^{ab}} \left\langle \begin{array}{c} \overline{ab} \\ ij \end{array} \right| \left[[\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{r\sigma}^\dagger \hat{a}_{s\sigma}, \hat{T}_1], \hat{T}_1 \right] | \text{HF} \rangle = \\
& \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3} \sum_{ab} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{pr}^{ab} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{pr}^{ba} \right) \overline{t_{qs}^{ab}} \quad \text{si } p, q, r, s \in \text{ocu} \\ -\frac{1}{3} \sum_{ia} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \overline{t_{iq}^{ra}} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \overline{t_{iq}^{ar}} \right) t_{ip}^{sa} \quad \text{si } p, q \in \text{ocu}; r, s \in \text{vir} \\ -\frac{1}{3} \sum_{ia} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \overline{t_{is}^{ar}} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \overline{t_{is}^{ra}} \right) t_{ip}^{qa} \quad \text{si } p, s \in \text{ocu}; q, r \in \text{vir} \\ -\frac{1}{3} \sum_{ia} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \overline{t_{iq}^{ap}} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \overline{t_{iq}^{pa}} \right) t_{ir}^{sa} \quad \text{si } p, s \in \text{vir}; q, r \in \text{ocu} \\ -\frac{1}{3} \sum_{ia} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \overline{t_{si}^{ap}} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \overline{t_{is}^{ap}} \right) t_{ir}^{qa} \quad \text{si } p, q \in \text{vir}; r, s \in \text{ocu} \\ \frac{1}{3} \sum_{ij} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ij}^{qs} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ij}^{st} \right) \overline{t_{ij}^{pr}} \quad \text{si } p, q, r, s \in \text{vir} \end{array} \right\} \\
& \text{en cualquier otro caso.}
\end{aligned} \tag{5.25}$$

$$\sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \bar{a} \left| i \right. \left[\left[\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{r\tau}^\dagger \hat{a}_{s\tau}, \hat{T}_1 \right], \hat{T}_2 \right] | \text{HF} \right\rangle = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{ia} \bar{t}_i^a \left(t_r^s \left(t_{ip}^{aq} - \frac{t_{ip}^{qa}}{2} \right) + t_p^q \left(t_{ir}^{as} - \frac{t_{ir}^{sa}}{2} \right) + \delta_{\sigma\tau} t_r^q \left(\frac{t_{ip}^{sa}}{2} - t_{ip}^{as} \right) + \delta_{\sigma\tau} t_p^s \left(\frac{t_{ir}^{qa}}{2} - t_{ir}^{aq} \right) \right) \quad \text{si } p, r \in \text{ocu}; \\ + \frac{t_r^a}{2} (\delta_{\sigma\tau} t_{ip}^{qs} - t_{ip}^{sq}) + \frac{t_i^q}{2} (\delta_{\sigma\tau} t_{pr}^{sa} - t_{pr}^{as}) + \frac{t_i^s}{2} (\delta_{\sigma\tau} t_{rp}^{qa} - t_{rp}^{aq}) + \frac{t_p^a}{2} (\delta_{\sigma\tau} t_{ir}^{sq} - t_{ir}^{qs}) \quad q, s \in \text{vir} \\ 0 \quad \text{en cualquier otro caso} \end{array} \right. \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{ai \geq bj} \overline{t_{ij}^{ab}} \left\langle \begin{array}{c} ab \\ ij \end{array} \right| \left[\widehat{a}_{p\sigma}^\dagger \widehat{a}_{q\sigma} \widehat{a}_{r\tau}^\dagger \widehat{a}_{s\tau} \right], \widehat{T}_1 \right] | \widehat{T}_2 \rangle | \text{HF} \rangle = \\
& \left\{ \begin{array}{l} \sum_{iab} \widetilde{t_{iq}^{ba}} \left(\frac{\delta_{\sigma\tau}}{2} (t_{ri}^{ab} t_p^{ts} + t_{ip}^{bs} t_r^{ta}) \right) + \frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ip}^{sa} t_r^{tb} \\ \quad \text{si } p, q, \\ \quad \quad \quad r \in \text{OC}; \\ \quad \quad \quad s \in \text{vir} \\ + \frac{1}{3} \left(\left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ip}^{sb} t_r^{ta} + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ir}^{sb} t_p^{ta} \right) \\ + \frac{1}{3} \left(\left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ir}^{sa} t_p^{tb} + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{pr}^{ab} t_i^{ts} \right) \\ + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{pr}^{ba} t_i^{ts} - \frac{t_{ip}^{bs} t_r^{ta}}{2} \\ - \frac{\delta_{pq}}{2} \sum_{ijab} \widetilde{t_{ij}^{ab}} (t_{ji}^{bs} t_r^{ta} + t_{jr}^{ba} t_i^{ts}) \end{array} \right. \end{array} \quad (5.27)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{ai \geq bj} \overline{t_{ij}^{ab}} \left\langle \begin{array}{c} ab \\ ij \end{array} \right| \left[\widehat{a}_{p\sigma}^\dagger \widehat{a}_{q\sigma} \widehat{a}_{r\tau}^\dagger \widehat{a}_{s\tau} \right], \widehat{T}_2 \rangle | \text{HF} \rangle = \\
& \left\{ \begin{array}{l} \sum_{iab} \widetilde{t_{is}^{ba}} \left(\frac{\delta_{\sigma\tau}}{2} (t_{ir}^{bq} t_p^{ta} + t_{ip}^{ba} t_r^{tq}) \right) \frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ir}^{qa} t_p^{tb} \\ \quad \text{si } p, r, \\ \quad \quad \quad s \in \text{OC}; \\ \quad \quad \quad q \in \text{vir} \\ + \frac{1}{3} \left(\left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ir}^{qb} t_p^{ta} + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ip}^{qb} t_r^{ta} \right) \\ + \frac{1}{3} \left(\left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ir}^{qa} t_p^{tb} + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{pr}^{ba} t_i^{tq} \right) \\ + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{pr}^{ab} t_i^{tq} - \frac{t_{ip}^{bq} t_r^{ta}}{2} \\ + \frac{\delta_{\sigma\tau} \delta_{ps}}{2} \sum_{ijab} \widetilde{t_{ij}^{ab}} (t_{jr}^{ba} t_i^{tq} + t_{ij}^{qb} t_r^{ta}) \\ - \frac{\delta_{rs}}{2} \sum_{ijab} \widetilde{t_{ij}^{ab}} (t_{ji}^{bq} t_p^{ta} + t_{jp}^{ba} t_i^{tq}) \end{array} \right. \end{array} \quad (5.28)
\end{aligned}$$

$$\sum_{ai \geq bj} \overline{t_{ij}^{ab}} \left\langle \begin{array}{c} ab \\ ij \end{array} \right| \left[[\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{rr}^\dagger \hat{a}_{s\tau}, \hat{T}_1], \hat{T}_2 \right] |\text{HF}\rangle = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{ija} \overline{t_{ij}^{ra}} \left(\frac{t_{jp}^{aq,ts}}{2} + \frac{t_{ij}^{sa,tq}}{2} - \frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ij}^{sq,ta} \right) \quad \text{si } p \in \text{oc}; \\ -\frac{1}{3} \left(\left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ji}^{sq,ta} + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ip}^{sa,tq} \right) \quad q, r, \\ -\frac{1}{3} \left(\left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{jp}^{sa,tq} + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ji}^{qa,ts} \right) \quad s \in \text{vir} \\ -\frac{1}{3} \left(\left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ip}^{qa,ts} - \frac{\delta_{\sigma\tau}}{2} (t_{jp}^{as,tq} + t_{ij}^{qa,ts}) \right) \\ -\frac{\delta_{\sigma\tau} \delta_{qr}}{2} \sum_{ijab} \overline{t_{ij}^{ab}} (t_{ij}^{as,tb} + t_{jp}^{ba,ts}) \end{array} \right. \quad (5.29)$$

$$\sum_{ai \geq bj} \overline{t_{ij}^{ab}} \left\langle \begin{array}{c} ab \\ ij \end{array} \right| \left[[\hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{rr}^\dagger \hat{a}_{s\tau}, \hat{T}_1], \hat{T}_2 \right] |\text{HF}\rangle = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{ija} \overline{t_{ij}^{pa}} \left(\frac{t_{jr}^{as,tq}}{2} + \frac{t_{ij}^{qa,ts}}{2} - \frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ji}^{sq,ta} \right) \quad \text{si } p, q, \\ -\frac{1}{3} \left(\left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ij}^{sq,ta} + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{jr}^{sa,tq} \right) \quad s \in \text{vir} \\ -\frac{1}{3} \left(\left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ir}^{sa,tq} + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ir}^{qa,ts} \right) \quad r \in \text{oc} \\ -\frac{1}{3} \left(\left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{jr}^{qa,ts} - \frac{\delta_{\sigma\tau}}{2} (t_{jr}^{aq,ts} + t_{ij}^{sa,tq}) \right) \\ 0 \end{array} \right. \quad (5.30)$$

en cualquier otro caso.

$$\left. \begin{aligned}
& \sum_{ai \geq bj} \frac{t_{ij}^{ab}}{2} \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \bar{b} \\ i j \end{array} \right| \left[\left[\hat{a}_{pq}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{rr}^\dagger \hat{a}_{s\tau}, \hat{T}_2 \right], \hat{T}_2 \right] | \text{HF} \rangle = \\
& \left\{ \begin{aligned}
& \sum_{ia_jb} \left(\frac{t_{ij}^{ca} t_{jr}^{bs}}{t_{ip} t_{jr}} - \delta_{\sigma\tau} \frac{t_{ip}^{as} t_{jr}^{bq}}{t_{ip} t_{jr}} + \frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \frac{t_{ij}^{sq} t_{pr}^{ba}}{t_{ij} t_{pr}} \right) \quad \text{si } p, r \in \text{ocu}; \\
& + \frac{1}{3} \left(\left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \frac{t_{ji}^{sq} t_{pr}^{ba}}{t_{ji} t_{pr}} + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \frac{t_{ip}^{qa} t_{jr}^{sb}}{t_{ip} t_{jr}} \right) \quad q, s \in \text{vir} \\
& + \frac{1}{3} \left(\left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \frac{t_{jp}^{qa} t_{ir}^{sb}}{t_{jp} t_{ir}} + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) \frac{t_{ip}^{sb} t_{jr}^{qa}}{t_{ip} t_{jr}} \right) \\
& + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) \frac{t_{jp}^{sb} t_{ir}^{qa}}{t_{jp} t_{ir}} - \frac{1}{2} \left(\frac{t_{ij}^{as} t_{pr}^{qb}}{t_{ij} t_{pr}} + t_{ij}^{qb} t_{pr}^{as} \right) \\
& + t_{ip}^{ca} t_{jr}^{sb} + t_{ip}^{ab} t_{jr}^{qs} + t_{ip}^{qa} t_{jr}^{bs} + t_{ip}^{sq} t_{jr}^{ba} \left. \right) + \frac{\delta_{\sigma\tau}}{2} \left(\frac{t_{ij}^{qb} t_{pr}^{sa}}{t_{ij} t_{pr}} \right) \\
& + t_{ij}^{sb} t_{pr}^{aq} + t_{ip}^{sa} t_{jr}^{qb} + t_{ip}^{sa} t_{jr}^{bq} + t_{ip}^{gs} t_{jr}^{ba} + t_{ir}^{sq} t_{jp}^{ba} \left. \right) \\
& 0
\end{aligned} \right\}
\end{aligned} \right\}$$

en cualquier

otro caso

$$\left. \begin{aligned}
& \sum_{ia} \frac{t_i^a}{6} \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \right| \left[\left[\hat{a}_{pq}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \hat{a}_{rr}^\dagger \hat{a}_{s\tau}, \hat{T}_1 \right], \hat{T}_1 \right] | \text{HF} \rangle = \\
& \left\{ \begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{ia} \frac{t_i^a}{2} \left(\delta_{\sigma\tau} \left(t_i^{st} t_r^{aq} + t_i^{qs} t_r^{at} \right) - t_i^{qt} t_r^{as} - t_i^{st} t_r^{aq} \right) \quad \text{si } p, r \in \text{ocu}; \\
& 0 \quad q, s \in \text{vir} \\
& \text{en cualquier otro caso}
\end{aligned} \right\}
\end{aligned} \right\}$$

(5.32)

$$\left. \begin{aligned}
& \sum_{ai \geq bj} \frac{\widetilde{t}_{ij}^{ab}}{6} \langle \overline{ab} | \left[\left[\left[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1 \right], \hat{T}_1 \right], \hat{T}_1 \right] | \text{HF} \rangle = \\
& \left. \begin{aligned}
& \frac{1}{3} \sum_{iab} \widetilde{t}_{iq}^{ab} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_i^{sb} t_r^a + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_i^{sta} t_r^{pb} \right) \quad \text{si } p, q, r \in \text{ocu}; \in \text{vir} \\
& \frac{1}{3} \sum_{iab} \widetilde{t}_{is}^{ab} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_i^{qa} t_r^{tb} + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_i^{qtb} t_r^{sa} \right) \quad \text{si } p, r, s \in \text{ocu}; q \in \text{vir} \\
& -\frac{1}{3} \sum_{ija} \widetilde{t}_{ij}^{ar} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_i^{qst} t_p^a + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_j^{st} t_p^{qa} \right) \quad \text{si } p \in \text{ocu}; q, r, s \in \text{vir} \\
& -\frac{1}{3} \sum_{ija} \widetilde{t}_{ij}^{ap} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_i^{st} t_r^a + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_j^{st} t_r^{qa} \right) \quad \text{si } p, q, s \in \text{vir}; r \in \text{ocu} \\
& 0 \quad \text{en cualquier otro caso}
\end{aligned} \right\} \quad (5.33)
\end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned}
& \sum_{ijab} \widetilde{t}_{ij}^{ab} \left(\frac{\delta_{\sigma\tau}}{2} \left(t_{jr}^b t_{ip}^a t_{ip}^s + t_{jr}^b t_{ip}^q t_{ip}^s + t_{jp}^b t_{ir}^a t_{ir}^s + t_{jp}^b t_{ir}^q t_{ir}^s \right) \right. \\
& \left. + t_{jp}^b t_{ir}^a t_{ir}^q + t_{ij}^b t_{pr}^a t_{pr}^q + t_{ij}^b t_{pr}^s t_{pr}^a \right) \quad \text{si } p, r \in \text{ocu}; \\
& + \frac{1}{3} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{pr}^a t_{ip}^q t_{ip}^s + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{pr}^a t_{ip}^q t_{ip}^s \right. \\
& + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{jr}^b t_{ip}^a t_{ip}^q + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{jr}^b t_{ip}^q t_{ip}^a \\
& + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{jr}^a t_{ip}^b t_{ip}^q + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{jr}^a t_{ip}^q t_{ip}^b \\
& + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{jp}^a t_{ir}^b t_{ir}^q + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{jp}^a t_{ir}^q t_{ir}^b \\
& + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{jp}^b t_{ir}^a t_{ir}^q + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{jp}^b t_{ir}^q t_{ir}^a \\
& + \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ij}^b t_{pr}^a t_{pr}^q + \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ij}^b t_{pr}^q t_{pr}^a \\
& \left. - \frac{1}{2} \left(t_{jr}^b t_{ip}^a t_{ip}^q + t_{jr}^b t_{ip}^q t_{ip}^a + t_{jp}^b t_{ir}^a t_{ir}^q + t_{jp}^b t_{ir}^q t_{ir}^a \right) \right. \\
& \left. + t_{ij}^b t_{pr}^a t_{pr}^q + t_{ij}^b t_{pr}^s t_{pr}^a \right) \quad \text{si } p, r \in \text{vir} \\
& \left. \right\} 0
\end{aligned} \right) = \frac{1}{2} \sum_{ai \geq bj} \widetilde{t}_{ij}^{ab} \left\langle \overline{ab} \left| \left[\left[\left[\widehat{a}_{p\sigma}^\dagger \widehat{a}_{q\sigma} \widehat{a}_{rr}^\dagger \widehat{a}_{s\tau}, \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_2 \right] \right| \text{HF} \right\rangle = \tag{5.34}$$

en cualquier otro caso

$$\left. \begin{aligned}
& \sum_{ai \geq bj} \frac{\widetilde{t}_{ij}^{ab}}{24} \left\langle \overline{ab} \left| \left[\left[\left[\widehat{a}_{p\sigma}^\dagger \widehat{a}_{q\sigma} \widehat{a}_{rr}^\dagger \widehat{a}_{s\tau}, \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right], \widehat{T}_1 \right] \right| \text{HF} \right\rangle = \left\{ \begin{aligned}
& \frac{1}{3} \sum_{ijab} \widetilde{t}_{ij}^{ab} \left(\left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \right) t_{ij}^a t_{ip}^q t_{ip}^b \left(\frac{1}{2} - \delta_{\sigma\tau} \right) t_{jp}^q t_{ir}^a t_{ir}^b \right. \\
& \left. + t_{ij}^b t_{pr}^a t_{pr}^q + t_{ij}^b t_{pr}^s t_{pr}^a \right) \quad \text{si } p, r \in \text{ocu}; q, s \in \text{vir} \\
& 0 \quad \text{en cualquier otro caso}
\end{aligned} \right. \tag{5.35}
\end{aligned} \right)$$

donde σ y τ representan proyecciones de espín α o β de un electrón.

Después de obtener las expresiones de las matrices de uno y dos electrones con el Lagrangiano de cúmulos acoplados se llevó a cabo su implementación y aplicación en el método de análisis de función de onda de IQA. Tal como se indicó en la introducción, para ilustrar y validar el método propuesto en esta investigación, se consideró la partición IQA en las moléculas de H_2 , LiH, H_2O , N_2 y CO. Se constató que los resultados para un sistema de dos electrones en FCI y CCSD fueran equivalentes. Asimismo, también se tomó en cuenta el efecto de la correlación dinámica en la energía de formación y sus diferentes componentes dentro de la formación del cúmulo molecular $(H_2)_2$ en forma de T y la sustitución nucleofílica bimolecular entre el ion fluoruro y el fluorometano.

5.2. Aplicación a sistemas moleculares

Tabla 5.1: Energías electrónicas totales de las especies H_2 , LiH, H_2O , N_2 y CO calculadas con los programas MOLPRO, IMOLINT y PROMOLDEN. Los valores están reportados en unidades atómicas.

Molécula	MOLPRO	IMOLINT	PROMOLDEN
H_2	-1.163673	-1.163673	-1.163670
LiH	-8.016079	-8.016078	-8.016058
H_2O	-76.243864	-76.243845	76.243836
N_2	-109.274535	-109.274515	-109.273210
CO	-113.053760	-113.053760	-113.053548

La Tabla 5.1 muestra las energías calculadas con los programas MOLPRO, IMOLINT y PROMOLDEN. Las diferencias entre MOLPRO e IMOLINT son del orden de 10 microhartrees (10^{-3} – 10^{-2}

kcal/mol) o menos, las de PROMOLDEN están en el orden de 1 milihartree (10^{-3} – 10^{-1} kcal/mol)^b o incluso por debajo de este límite. El error en el programa PROMOLDEN es generalmente del orden de los milihartrees; en caso del N₂, donde las diferencias son más notables, el error es de 1.3 milihartrees (0.8 kcal/mol). Por lo tanto, los valores presentados indican la exactitud de las matrices de uno y dos electrones obtenidas con la ayuda de las ecuaciones (2.101) y (2.102).

Tabla 5.2: Valores de $\langle\mu_z\rangle$ y $\langle\Theta_{\alpha\alpha}\rangle$ calculados con (i) MOLPRO y con (ii) matrices de un electrón obtenidas con la expresión (2.103) e IMOLINT. La letra α indica un componente cartesiano. En el caso de moléculas lineales, α denota la componente z mientras que para la molécula de agua indica a z y a y en las filas superior e inferior respectivamente. Cada momento multipolar es calculado con respecto al origen de las coordenadas (las cuales se muestran en el Apéndice A). Los valores están reportados en unidades atómicas.

Molécula	$\langle\mu_z\rangle$		$\langle\Theta_{\alpha\alpha}\rangle$	
	MOLPRO	IMOLINT	MOLPRO	IMOLINT
H ₂	0.000000	0.000000	0.421150	0.421148
LiH	2.267659	2.267659	-0.776171	-0.776191
H ₂ O	0.776869	0.776869	0.012657	0.012655
			1.499732	1.499737
N ₂	0.000000	0.000000	-1.315989	-1.315975
CO	0.089741	0.089738	-1.507104	-1.507101

En lo que respecta a otras propiedades moleculares, se consideraron valores esperados de los momentos de dipolo y cuadrupolo. La Tabla 5.2 muestra el valor de $\langle\mu_z\rangle$ (z es un eje de simetría

^bPara poner la magnitud de estos errores en perspectiva, se menciona que la energía de formación de un enlace covalente como el de las moléculas consideradas en esta subsección es del orden de 100 kcal/mol.

en todos los sistemas y por eso $\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0$) junto con los componentes independientes del valor esperado del cuadrupolo $\langle \Theta_{\alpha\alpha} \rangle$ reportados por MOLPRO usando la aproximación CCSD y la calculada con \mathbf{D}^A dada por la ecuación (2.103). Cada momento multipolo es calculado respecto al origen de las coordenadas, las cuales pueden ser encontradas en la Tabla A1 en el apéndice A. Estos resultados indican que la partición de la energía electrónica con las matrices de uno y dos electrones en las expresiones (2.101) y (2.102) es consistente con el cálculo de otras propiedades moleculares, como lo son el momento dipolo y cuadrupolo.

Tabla 5.3: Valores experimentales^[42] de $\langle \mu_z \rangle$ y $\langle \Theta_{\alpha\alpha} \rangle$. La letra α indica un componente cartesiano. En el caso de moléculas lineales, α denota la componente z mientras que para la molécula de agua indica a z y a y en las filas superior e inferior respectivamente. Los valores están reportados en unidades atómicas.

Molécula	$\langle \mu_z \rangle$	$\langle \Theta_{\alpha\alpha} \rangle$
H ₂	0.000	0.251
LiH	2.314 ^[43]	—
H ₂ O	0.730	-0.051
		-0.984
N ₂	0.000	-0.551
CO	0.044	0.787

Al comparar los datos experimentales de la Tabla 5.3 con los valores obtenidos del Lagrangiano CC obtenidos a una distancia fija (la de equilibrio), se observan notables diferencias, sobre todo para los valores del momento cuadrupolo. Para obtener resultados que correspondan mejor con los valores experimentales es necesario considerar bases orbitales de mejor calidad como cc-pVTZ o cc-pVQZ.

La comparación de la descomposición de la energía IQA en energías intra-atómicas y de in-

Tabla 5.4: Energías intraatómicas y de interacción obtenidas con las matrices de uno y dos electrones del Lagrangiano de cúmulos acoplados, densidades de transición HF/CC y HF para las moléculas H₂, LiH, H₂O, N₂ y CO. Las etiquetas A y B representan a los átomos de menor y mayor masa respectivamente. El valor superior (inferior) de la energía de interacción en la molécula del agua corresponde a $E_{\text{int}}^{\text{OH}}$ ($E_{\text{int}}^{\text{HH}}$). Los valores están reportados en unidades atómicas.

Molécula	Lagrangiano CC				Densidades de transición HF/CC				HF			
	$E_{\text{intra}}^{\text{A}}$	$E_{\text{intra}}^{\text{B}}$	$E_{\text{int}}^{\text{AB}}$	E	$E_{\text{intra}}^{\text{A}}$	$E_{\text{intra}}^{\text{B}}$	$E_{\text{int}}^{\text{AB}}$	E	$E_{\text{intra}}^{\text{A}}$	$E_{\text{intra}}^{\text{B}}$	$E_{\text{int}}^{\text{AB}}$	E
H ₂	-0.485171	-0.485171	-0.193327	-1.163670	-0.478185	-0.478185	-0.207321	-1.163691	-0.454208	-0.454208	-0.220269	-1.128685
	-0.485426	-7.244584	-0.286048	-8.016058	-0.483471	-7.243293	-0.289169	-8.015933	-0.453484	-7.240920	-0.289398	-7.983802
H ₂ O	-0.301108	-74.716757	-0.530829	-76.243836	-0.249894	-74.472127	-0.738621	-76.243668	-0.216606	-74.238552	-0.784298	-76.022449
	-36.993659	-74.450371	0.136794	-113.053548	-36.934963	-74.438068	0.205489	-113.047723	-36.784809	-74.176272	0.217911	-112.747617
N ₂	-54.396794	-54.396794	-0.479621	-109.273210	-54.355976	54.355976	-0.560861	-109.272813	-54.129665	-54.129665	-0.691916	-108.951246
	-36.993659	-74.450371	-1.609518	-113.053548	-36.934963	-74.438068	-1.674692	-113.047723	-36.784809	-74.176272	-1.786536	-112.747617

teracción obtenidas con (i) el Lagrangiano CC y (ii) densidades de transición HF/CC están reportadas en la Tabla 5.4. Estos valores indican que el efecto de la correlación dinámica sobre la partición IQA incrementa la magnitud de E_{intra}^A para cada átomo A (inecuación (5.36)), mientras que E_{int}^{AB} exhibe un comportamiento opuesto para todos los pares atómicos (inecuación (5.37)),

$$|E_{\text{intra}}^A(\text{Lag. CC})| > |E_{\text{intra}}^A(\text{densidades de transición HF/CC})| > |E_{\text{intra}}^A(\text{HF})|, \quad (5.36)$$

$$|E_{\text{int}}^{AB}(\text{Lag. CC})| < |E_{\text{int}}^{AB}(\text{densidades de transición HF/CC})| < |E_{\text{int}}^{AB}(\text{HF})|. \quad (5.37)$$

Tabla 5.5: Partición de la energía electrónica mediante el método de IQA para la especie de dos electrones H_2 basada en la función de onda FCI y el Lagrangiano de cúmulos acoplados (CCSD/Lag). Los valores están reportados en unidades atómicas.

	FCI	CCSD/Lag
T^A	0.560620	0.560625
V_{ne}^{AA}	-1.197016	-1.197000
V_{ee}^{AA}	0.151209	0.151204
V_J^{AA}	0.394219	0.394208
V_{xc}^{AA}	-0.243010	-0.243004
E_{intra}^A	-0.485187	-0.485171
V_{ne}^{AB}	-0.587243	-0.587227
V_{ee}^{AB}	0.285695	0.285685
V_J^{AB}	0.518412	0.518390
V_{xc}^{AB}	-0.232717	-0.232704
E_{int}^{AB}	-0.193349	-0.193327

En la Tabla 5.4 se muestra que la partición IQA en la especie H_2 determinada con matrices Lagrangianas de uno y dos electrones es muy cercana a la obtenida por medio de la función de onda FCI, con diferencias del orden de 10 microhartrees. La equivalencia de IQA/FCI y de IQA/CCSD del Lagrangiano CC en la Tabla 5.4 es congruente con el hecho que los modelos FCI = CISD y CCSD son equivalentes para sistemas de dos electrones.

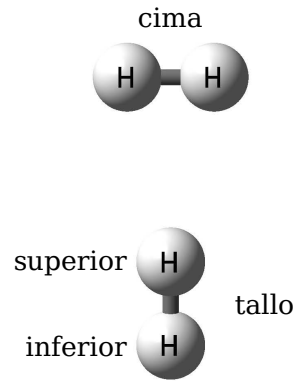


Figura 5.1: Dímero de H₂ en forma de T. Los átomos de hidrógeno en el tallo se distinguen entre sí por las etiquetas “superior” e “inferior”. Los átomos de la molécula denominada como “cima” son equivalentes porque existen operaciones de simetría que los interconvierten entre sí. Esta situación no ocurre para los átomos que forman el “tallo”.

5.3. Dímero de H₂ en forma de T

Se examinó un cúmulo de van der Waals para ilustrar la inclusión de la correlación dinámica en la partición de la energía IQA en este tipo de sistemas. Este cúmulo es el dímero de la molécula de hidrógeno en forma de T mostrado en la Figura 5.1. Este sistema es de los más simples en fisicoquímica con interacciones covalentes y no covalentes. La energía de formación del complejo es

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= E^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2} - 2E^{\text{H}_2} \\
 &= E_{\text{int}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2} + E_{\text{intra}}^{\text{H}_2 (\text{tallo})} + E_{\text{intra}}^{\text{H}_2 (\text{cima})} - 2E^{\text{H}_2} \\
 &= E_{\text{int}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2} + E_{\text{def}}^{\text{H}_2 (\text{tallo})} + E_{\text{def}}^{\text{H}_2 (\text{cima})}
 \end{aligned} \tag{5.38}$$

donde se ha utilizado la división de la energía IQA (ecuación (2.41)) en el término $E^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}$ y

$$E_{\text{def}}^{\text{H}_2 (\text{tallo})} = E_{\text{intra}}^{\text{H}_2 (\text{tallo})} - E^{\text{H}_2}, \tag{5.39}$$

es la energía de deformación del tallo. $E_{\text{def}}^{\text{H}_2 \text{ (tallo)}}$ es la energía necesaria para cambiar la configuración de los núcleos y la densidad electrónica desde una molécula de hidrógeno aislada a este fragmento del cúmulo molecular. Se define una expresión similar para la cima en el dímero de H₂ en forma de T. La ecuación (5.38) indica que la energía de formación de un cúmulo molecular determinado puede ser dividida en energías de interacción y de deformación (definidas dentro del marco conceptual de IQA) de los diferentes monómeros. La Tabla 5.6 reporta valores de $E_{\text{int}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}$, $E_{\text{def}}^{\text{H}_2 \text{ (tallo)}}$ y $E_{\text{def}}^{\text{H}_2 \text{ (cima)}}$ para el análisis IQA basado en HF y el Lagrangiano de cúmulos acoplados.^c Estas tres cantidades son subestimadas cuando la correlación dinámica no es considerada. La suma de las energías de deformación e interacción es positiva para las funciones de densidad HF ($\Delta E_{\text{HF}} = 0.029$ kcal/mol) en contraste con la aproximación del Lagrangiano CC ($\Delta E_{\text{Lag. CC}} = -0.033$ kcal/mol). La inclusión de la correlación dinámica entre los monómeros incrementa la interacción en el cúmulo H₂⋯H₂. La contribución intercambio-correlación (ecuación (2.48), $V_{\text{xc}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2} = -0.945$ kcal/mol) a la formación de la energía representa la mayor fuente de estabilización del dímero de hidrógeno en forma de T en comparación con la componente clásica (ecuación (2.49), $V_{\text{cl}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2} = -0.022$ kcal/mol). En efecto, la contribución $V_{\text{xc}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}$ obtenida con el Lagrangiano de cúmulos acoplados supera la energía de deformación de los monómeros en contraste con la partición de la energía IQA obtenida con base en funciones de densidad HF como se ve en la Tabla 5.6. El hecho que

$$|V_{\text{xc}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}|(\text{Lagrangiano CC}) > |V_{\text{xc}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}|(\text{RHF}) \quad (5.40)$$

^cComo se menciona en el inicio de esta tesis, la partición IQA está implementada únicamente para los métodos de estructura electrónica Hartree-Fock, campo autoconsistente con un espacio activo completo e interacción de configuraciones.

es consistente con la observación que el índice de deslocalización $\delta(\text{H}_2(\text{cima}), \text{H}_2(\text{tallo}))^{\text{d}}$ entre las moléculas de hidrógeno aumenta después de que la correlación dinámica es tomada en cuenta.

A partir de la definición de la energía de deformación $E_{\text{def}}^{\text{H}_2(\text{tallo})}$ (ecuación (5.39)) y aplicando nuevamente la división de la energía IQA (ecuación (2.41)) como se hizo en la energía de formación (ecuación (5.38)) a los términos $E_{\text{intra}}^{\text{H}_2(\text{tallo})}$ y E^{H_2} se obtiene

$$\begin{aligned} E_{\text{def}}^{\text{H}_2(\text{tallo})} &= \left[E_{\text{intra/intra}}^{\text{H}(\text{superior en tallo})} + E_{\text{intra/intra}}^{\text{H}(\text{inferior en tallo})} + E_{\text{int/intra}}^{\text{H-H}(\text{tallo})} \right] - \left[E_{\text{intra}}^{\text{H}} + E_{\text{intra}}^{\text{H}} + E_{\text{int}}^{\text{H-H}} \right] \\ &= \Delta E_{\text{intra}}^{\text{H}(\text{superior en tallo})} + \Delta E_{\text{intra}}^{\text{H}(\text{inferior en tallo})} + \Delta E_{\text{int/intra}}^{\text{H-H}(\text{tallo})}, \end{aligned} \quad (5.41)$$

con

$$\Delta E_{\text{intra}}^{\text{H}(\vartheta \text{ en tallo})} = E_{\text{intra/intra}}^{\text{H}(\vartheta \text{ en tallo})} - E_{\text{intra}}^{\text{H}} \quad \text{con } \vartheta = \text{superior o inferior}, \quad (5.42)$$

$$\Delta E_{\text{int/intra}}^{\text{H-H}(\text{tallo})} = E_{\text{int/intra}}^{\text{H-H}(\text{tallo})} - E_{\text{int}}^{\text{H-H}}, \quad (5.43)$$

de manera semejante se obtienen fórmulas equivalentes a (5.42) y a (5.43) para la cima en el dímero de H₂ en forma de T, con la única diferencia que no existe distinción entre sus átomos de hidrógeno. El cambio de la energía intratómica del átomo de hidrógeno superior (inferior) indicado en la ecuación (5.42), dentro del tallo del cúmulo molecular representa la variación de la energía intratómica de un átomo de hidrógeno de una molécula de hidrógeno aislada respecto al hidrógeno superior (inferior) del tallo en el cúmulo molecular. Se aprecia en la Tabla 5.6 que hay un aumento en la energía del hidrógeno superior el cual es mayor para el cálculo con el Lagrangiano CC (0.409 kcal/mol) que para el cálculo Hartree-Fock (0.063 kcal/mol). En el caso del hidrógeno inferior ocurre una disminución en la energía y ésta es menor con el Lagrangiano CC (-0.121 kcal/mol

^dEl índice de deslocalización es una medida de la deslocalización de los electrones de la región A en la región B y viceversa (medida del número de pares de electrones compartidos entre A y B). Se define como

$$\delta(\text{A,B}) = 2 \left| \int_{\text{A}} \int_{\text{B}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho_2^{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right|.$$

en comparación a -0.173 kcal/mol). En otras palabras, el Lagrangiano CC predice un cambio menor en el hidrógeno inferior del cúmulo molecular. El valor de $\Delta E_{\text{intra}}^{\text{H (cima)}}$ de -0.053 kcal/mol para Hartree-Fock significa que hubo una reducción de la energía de un hidrógeno del cúmulo molecular de la cima con respecto a la energía de un hidrógeno de la molécula de hidrógeno aislada. En contraste, las 0.186 kcal/mol obtenidas para la misma variable con el Lagrangiano CC indican que la energía del hidrógeno del cúmulo aumentó en relación con el átomo de hidrógeno de la molécula de H₂ aislada. La ecuación (5.43) que define el término $\Delta E_{\text{int/intra}}^{\text{H-H (tallo)}}$ manifiesta la modificación de la energía interatómica entre los átomos de hidrógeno de la molécula de hidrógeno aislada y la energía interatómica entre los hidrógenos del fragmento H₂ del tallo en el dímero de H₂ en forma de T. Un significado semejante se da para la cantidad $\Delta E_{\text{int/intra}}^{\text{H-H (cima)}}$. Los valores obtenidos indican que no hay diferencia apreciable entre los cambios energéticos de cima y tallo en la interacción hidrógeno-hidrógeno en la aproximación Hartree-Fock con 0.234 kcal/mol y con 0.240 kcal/mol respectivamente. Por el contrario, con el Lagrangiano CC se revelan diferencias entre la cima con 0.169 kcal/mol y el tallo con 0.105 kcal/mol. También se observa una disminución de la componente clásica de la interacción H-H en el monómero cima en comparación de la molécula de hidrógeno aislada al incluir la correlación dinámica ($\Delta V_{\text{cl/intra}}^{\text{H-H (cima)}} = -0.017$ kcal/mol). Algo similar ocurre con el tallo del cúmulo molecular ($\Delta V_{\text{cl/intra}}^{\text{H-H (cima)}} = -0.025$ kcal/mol). En cambio, la componente de intercambio-correlación aumenta frente a la molécula de hidrógeno aislada al tener en cuenta la correlación dinámica tanto para la cima ($\Delta V_{\text{xc}}^{\text{H-H (cima)}} = 0.185$ kcal/mol) como para el tallo ($\Delta V_{\text{xc}}^{\text{H-H (tallo)}} = 0.130$ kcal/mol).

Finalmente, en la Tabla 5.6 se ve que las energías de deformación con la aproximación HF para las moléculas cima y tallo son muy similares, en contraste con los resultados correspondientes al Lagrangiano CC. Esto significa que la inclusión de la correlación dinámica permite distinguir en términos de energía a las moléculas que forman el dímero de hidrógeno en forma de T.

Tabla 5.6: Energías de deformación e interacción en la partición de la energía electrónica IQA para la formación del dímero de hidrógeno en forma de T calculadas usando HF y matrices Lagrangianas de cúmulos acoplados. Los valores de las energías son reportados en kcal/mol mientras que los índices de deslocalización $\delta(A, B)$ están dados en unidades atómicas.

	HF	Lagrangiano CC
$E_{\text{int}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}$	-0.231	-0.966
$V_{\text{cl}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}$	-0.028	-0.022
$V_{\text{xc}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}$	-0.203	-0.945
$E_{\text{def}}^{\text{H}_2}$ (cima)	0.129	0.540
$E_{\text{def}}^{\text{H}_2}$ (tallo)	0.131	0.393
$\Delta E_{\text{int/intra}}^{\text{H-H}}$ (cima)	0.234	0.169
$\Delta E_{\text{int/intra}}^{\text{H-H}}$ (tallo)	0.240	0.105
$\Delta V_{\text{cl/intra}}^{\text{H-H}}$ (cima)	1.004	-0.017
$\Delta V_{\text{xc/intra}}^{\text{H-H}}$ (cima)	-0.769	0.185
$\Delta V_{\text{cl/intra}}^{\text{H-H}}$ (tallo)	1.007	-0.025
$\Delta V_{\text{xc/intra}}^{\text{H-H}}$ (tallo)	-0.767	0.130
$\Delta E_{\text{intra}}^{\text{H}}$ (cima)	-0.053	0.186
$\Delta E_{\text{intra}}^{\text{H}}$ (superior en tallo)	0.063	0.409
$\Delta E_{\text{intra}}^{\text{H}}$ (inferior en tallo)	-0.173	-0.121
$\delta(\text{H}_2 \text{ (cima)}, \text{H}_2 \text{ (tallo)})$	0.003	0.011
ΔE	0.029	-0.033

5.4. Sustitución nucleofílica bimolecular entre el fluorometano y el ion fluoruro

La Figura 5.2 representa el perfil energético de la reacción S_N2

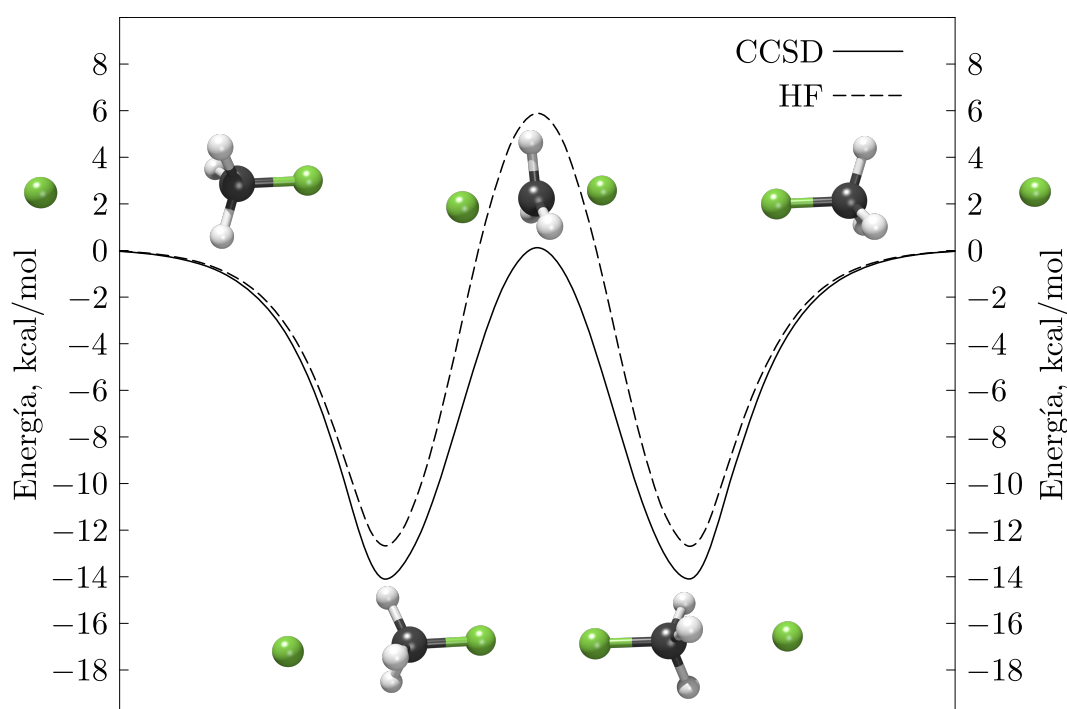
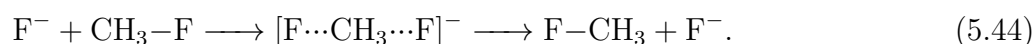
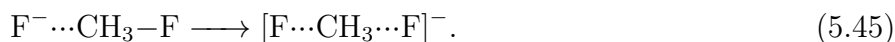


Figura 5.2: Perfil de energía de la sustitución nucleofílica bimolecular $F^- + CH_3-F \longrightarrow F-CH_3 + F^-$. El mínimo y el máximo en la curva de energía potencial representan el cúmulo molecular $F^- \cdots CH_3F$ y el estado de transición $[F \cdots CH_3 \cdots F]^-$ respectivamente.

Las sustituciones nucleofílicas bimoleculares son fundamentales en la química orgánica y representan un paradigma para el estudio de reacciones entre iones y moléculas.^[44] El perfil energético de esta reacción corresponde a un pozo doble de potencial como se muestra en la Figura 5.2. El proceso total involucra la formación y la destrucción de enlaces covalentes y no covalentes; por lo tanto la partición de la energía IQA es particularmente adecuada para examinar este proceso. La cuantificación de los cambios energéticos en la formación del cúmulo molecular $F^- \cdots CH_3F$ y del es-

tado de transición $[\text{F}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{F}]^-$ siendo este último el paso limitante de la reacción^[44,45] requieren la consideración de correlación dinámica. Como se muestra en la Figura 5.2, la aproximación HF subestima (sobrestima) por 1.1 kcal/mol (4.4 kcal/mol) la formación de la energía del complejo $\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{F}$ (la energía de activación del paso determinante de la velocidad de la reacción).

Como sucedió en el dímero de hidrógeno en forma de T, la consideración de la correlación electrónica está acompañada por un incremento en $|V_{\text{xc}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}}|$ junto con una reducción de $|V_{\text{cl}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}}|$ en la formación del cúmulo molecular $\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{F}$ y del estado de transición $[\text{F}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{F}]^-$ como se observa en la Tabla 5.7. La disminución de la contribución clásica después de considerar la correlación dinámica es consistente con el hecho de que las cargas QTAIM (Tabla 5.7) calculadas con densidades HF son mayores en magnitud que las basadas en el Lagrangiano CC para los sistemas CH_3F , $\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{F}$ y $[\text{F}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{F}]^-$. En efecto, la falta de correlación causa grandes cambios en las cargas del fragmento metilo en la formación del estado de transición,



El correspondiente cambio a la energía puede descomponerse como:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E^{[\text{F}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{F}]^-} - E^{\text{F}^- \cdots \text{CH}_3-\text{F}} \\ &= E_{\text{intra}}^{\text{F}^- \text{ en } [\text{F}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{F}]^-} + E_{\text{intra}}^{\text{CH}_3\text{F} \text{ en } [\text{F}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{F}]^-} + E_{\text{int}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F} \text{ en } [\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\cdots\text{F}]^-} \\ &\quad - \left(E_{\text{intra}}^{\text{F}^- \text{ en } \text{F}^- \cdots \text{CH}_3-\text{F}} + E_{\text{intra}}^{\text{CH}_3\text{F} \text{ en } \text{F}^- \cdots \text{CH}_3-\text{F}} + E_{\text{int}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F} \text{ en } \text{F}^- \cdots \text{CH}_3-\text{F}} \right) \\ &= E_{\text{def}}^{\text{F}^-} + E_{\text{def}}^{\text{CH}_3\text{F}} + \Delta E_{\text{int}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}}, \end{aligned} \quad (5.46)$$

donde $E_{\text{def}}^{\text{X}}$ es la energía de deformación de $\text{X} = \text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}$ en el proceso (5.45) y $\Delta E_{\text{int}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}}$ es el cambio en la energía de interacción de estos grupos funcionales tras la generación del estado de transición. Aunque el valor de $|\Delta E_{\text{int}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}}|$ es más grande cuando no se considera a la correlación electrónica debido a su componente clásica $|\Delta V_{\text{cl}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}}|$ como se reporta en la Tabla 5.7, la energía

de deformación $E_{\text{def}}^{\text{CH}_3\text{F}}$ con la aproximación HF es sustancialmente mayor que aquella que se obtiene con el Lagrangiano CC lo que trae como resultado la barrera energética mayor observada en la Figura 5.2. Lo anterior evidencia la necesidad de tomar en cuenta la correlación dinámica para una descripción más adecuada del proceso (5.44).

Tabla 5.7: Energías de deformación e interacción en la formación del cúmulo de van der Waals $\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{F}$ y el estado de transición $[\text{F} \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{F}]^-$. También se reportan los componentes clásicos y de intercambio-correlación de las energías de interacción IQA. Los valores están reportados en unidades atómicas.

	$\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F} \longrightarrow \text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{F}$		$\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{F} \longrightarrow [\text{F} \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{F}]^-$	
	HF	CC	HF	CC
$E_{\text{def}}^{\text{CH}_3\text{F}}$	0.021794	0.025974	0.126288	0.105100
$E_{\text{def}}^{\text{F}^-}$	0.015115	0.015946	0.043069	0.039397
$E_{\text{int}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}}$	-0.056629	-0.063518	-0.198566	-0.186666
$V_{\text{cl}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}}$	-0.032310	-0.030531	-0.082931	-0.053296
$V_{\text{xc}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}}$	-0.024320	-0.032987	-0.115637	-0.133371
$\Delta E_{\text{int}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}}$	————	————	-0.141937	-0.123148
$\Delta V_{\text{cl}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}}$	————	————	-0.050619	-0.022766
$\Delta V_{\text{xc}}^{\text{F}^-, \text{CH}_3\text{F}}$	————	————	-0.091318	-0.100384

Tabla 5.8: Cargas QTAIM para CH_3F , el cúmulo molecular $\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{F}$ y el estado de transición $[\text{F} \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{F}]^-$ involucrados en la sustitución nucleofílica bimolecular $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{-F} \longrightarrow \text{F-CH}_3 + \text{F}^-$. Las etiquetas $-\text{F}$ y F^- se refieren al átomo de flúor enlazado covalentemente al átomo carbono y al ion fluoruro respectivamente. Los datos están dados en unidades atómicas.

Átomo	CH_3F		$\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{F}$		$[\text{F} \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{F}]^-$	
	HF	CC	HF	CC	HF	CC
C	0.684	0.500	0.616	0.446	0.473	0.339
H	0.019	0.056	0.046	0.077	0.083	0.093
$-\text{F}$	-0.741	-0.668	-0.768	-0.703	-0.862	-0.808
F^-	—	—	-0.986	-0.975	-0.862	-0.808

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Se incluyó correlación dinámica en la partición de la energía IQA considerando matrices Lagrangianas CC de uno y dos electrones. El método implementado en esta investigación es equivalente a la división de la energía FCI para sistemas de dos electrones y es consistente con el cálculo de propiedades moleculares CC. El análisis de sistemas químicos representativos indica que la consideración de las densidades de transición HF/CC puede subestimar los efectos de la correlación dinámica en la partición de la energía IQA. Además, el estudio del dímero molecular en forma de T de la molécula de hidrógeno y la reacción de sustitución bimolecular que involucran a las especies F^- y el CH_3F muestran que la inclusión de la correlación dinámica en la partición IQA puede tener consecuencias importantes, especialmente en la evaluación del componente de intercambio-correlación de E_{int}^{AB} . Este valor aumenta en magnitud y su contribución hace posible la formación del dímero de hidrógeno e igualmente para la formación de un complejo más estable junto a una menor barrera energética para la energía de activación en la reacción. Dicha contribución es muy relevante para la formación de cúmulos de van der Waals unidos por fuerzas de dispersión y en el estudio de la reactividad química.

Como trabajo posterior se tiene proyectado explotar las densidades Lagrangianas de cúmu-

los acoplados dependientes del espín. Con estas densidades sería posible analizar el efecto de la correlación de Fermi y de Coulomb en diferentes sistemas y procesos. Estos desarrollos se pueden extender para el cálculo de estados excitados a través de la ecuación de movimiento de cúmulos acoplados y también para sistemas de capa abierta.

Apéndice A

Coordenadas xyz de los sistemas estudiados en esta tesis

Tabla A.1: Coordenadas cartesianas de los sistemas moleculares H₂, LiH, H₂O, N₂ y CO examinados en este trabajo. Estas coordenadas son resultado de las optimizaciones de la geometría con CCSD/cc-pVDZ. Los valores están reportados en unidades atómicas.

H ₂			
Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H	0.000000	0.000000	-0.718967
H	0.000000	0.000000	0.718967

LiH			
Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H	0.000000	0.000000	-2.294740
Li	0.000000	0.000000	0.764914

N ₂			
Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
N	0.000000	0.000000	-1.051451
N	0.000000	0.000000	1.051451

CO			
Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C	0.000000	0.000000	-1.22874999
O	0.000000	0.000000	0.92244185

H ₂ O			
Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O	0.000000	0.000000	-0.128141
H	0.000000	1.419170	1.017016
H	0.000000	-1.419170	1.017016

Tabla A.2: Coordenadas cartesianas del cúmulo de van der Waals del dímero de hidrógeno en forma de T. Estas coordenadas fueron optimizadas mediante la aproximación CCSD/6-311++G(2d,2p). Los datos están dados en unidades atómicas.

Átomo	x	y	z
H	0.000000	0.701255	-3.382411
H	0.000000	-0.701255	-3.382411
H	0.000000	0.000000	2.681183
H	0.000000	0.000000	4.083639

Tabla A.3: Coordenadas cartesianas de la molécula de fluorometano, el cúmulo molecular $F^- \cdots CH_3F$ y el estado de transición $[F \cdots CH_3 \cdots F]^-$ considerado en la reacción de sustitución nucleofílica bimolecular estudiada en esta tesis. Las coordenadas fueron obtenidas a partir de optimizaciones de geometría con la aproximación CCSD/6-31G*. Los valores están reportados en unidades atómicas.

CH ₃ F			
Átomo	x	y	z
C	1.218807	-0.000011	0.000021
F	-1.433130	0.000006	0.000019
H	1.861580	0.470266	-1.906983
H	1.861788	-1.886610	0.546104
H	1.861960	1.416357	1.360586

F ⁻ ...CH ₃ F			
Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C	-0.810715	-0.000049	-0.000729
F	-3.551392	0.000036	0.000576
H	-0.182406	-1.710057	-0.949614
H	-0.180505	0.033433	1.953863
H	-0.182319	1.676418	-1.007636
F	4.152450	0.000019	0.000285

[F...CH ₃ F] ⁻			
Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C	0.000000	0.000000	0.000000
H	0.000000	2.034566	0.000000
H	1.761984	-1.017283	0.000000
H	-1.761984	-1.017283	0.000000
F	0.000000	0.000000	3.476293
F	0.000000	0.000000	-3.476293

Apéndice B

Artículo. Electron Correlation in the
Interacting Quantum Atoms Partition via
Coupled-Cluster Lagrangian Densities

Electron Correlation in the Interacting Quantum Atoms Partition via Coupled-Cluster Lagrangian Densities

Fernando José Holguín-Gallego,^[a] Rodrigo Chávez-Calvillo,^[b] Marco García-Revilla,^[c] Evelio Francisco,^[d] Ángel Martín Pendás,^[d] and Tomás Rocha-Rinza*^[a]

The electronic energy partition established by the Interacting Quantum Atoms (IQA) approach is an important method of wavefunction analyses which has yielded valuable insights about different phenomena in physical chemistry. Most of the IQA applications have relied upon approximations, which do not include either dynamical correlation (DC) such as Hartree-Fock (HF) or external DC like CASSCF theory. Recently, DC was included in the IQA method by means of HF/Coupled-Cluster (CC) transition densities (Chávez-Calvillo et al., *Comput. Theory Chem.* 2015, 1053, 90). Despite the potential utility of this approach, it has a few drawbacks, for example, it is not consistent with the calculation of CC properties different from the total electronic energy. To improve this situation, we have implemented the IQA energy partition based on CC Lagrangian one- and two-electron orbital density matrices. The devel-

opment presented in this article is tested and illustrated with the H₂, LiH, H₂O, H₂S, N₂, and CO molecules for which the IQA results obtained under the consideration of (i) the CC Lagrangian, (ii) HF/CC transition densities, and (iii) HF are critically analyzed and compared. Additionally, the effect of the DC in the different components of the electronic energy in the formation of the T-shaped (H₂)₂ van der Waals cluster and the bimolecular nucleophilic substitution between F⁻ and CH₃F is examined. We anticipate that the approach put forward in this article will provide new understandings on subjects in physical chemistry wherein DC plays a crucial role like molecular interactions along with chemical bonding and reactivity. © 2016 Wiley Periodicals, Inc.

DOI: 10.1002/jcc.24372

Introduction

Quantum chemical topology (QCT)^[1] constitutes an important set of tools for wavefunction analyses.^[1–7] Of special interest to this work is the fact that QCT has served as the basis to electronic energy decompositions such as the one derived from the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)^[8] and the Chemical Energy Component Analysis (CECA), the latter allowing to divide the Hartree-Fock (HF) energy in one- and two-electron contributions.^[9,10] The Interacting Quantum Atoms (IQA)^[11,12] is an electronic energy partition built on the reduced first order density matrix, $\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ and the pair density $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$,^[13,14] and it has become an important method within QCT. The IQA approach has given valuable insights about different relevant systems and phenomena in chemistry such as bonding in diatomic molecules,^[11,12,15–18] noncovalent interactions,^[18–22] and isomerization and dissociation reactions.^[17,18,21]

From its beginning,^[11] the IQA energy partition was implemented along with the *ab initio* (i) HF (equivalent to the CECA approach), (ii) complete active space self-consistent field, and (iii) full (FCI) and truncated configuration interaction wavefunction approximations. While both the monoconfigurational and multiconfigurational self consistent field methods are unable to substantially recover the effects of dynamical correlation (DC), the FCI methodology is rarely achievable due to its prohibitive computational cost and truncated CI is not size consistent. There have been different attempts to incorporate DC in the IQA energy partition, for

example, through the consideration of one- and two-atom components of Kohn-Sham density functional theory energies.^[23,24] In a different approach to include DC in the IQA energy partition, Chávez-Calvillo et al. in Ref. [25] (hereafter referred as article I) considered HF/Coupled-Cluster (CC) transition density matrices,^[26]

[a] F.J. Holguín-Gallego, T. Rocha-Rinza

Institute of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán C.P. 04510, Mexico City, Mexico
E-mail: tomasrocharinza@gmail.com

[b] R. Chávez-Calvillo

School of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán C.P. 04510, Mexico City, Mexico

[c] M. García-Revilla

Department of Chemistry, Division of Natural and Exact Sciences, University of Guanajuato, C.P. 36050, Guanajuato, Guanajuato, Mexico

[d] E. Francisco, Á. Martín Pendás

Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Oviedo, Julián Clavería 8, Oviedo, Spain

Contract grant sponsor: DGTIC/UNAM; Contract grant number: SC16-1-IG-99; Contract grant sponsor: Guanajuato National Laboratory (CONACyT); Contract grant number: 123732; Contract grant sponsor: DGAPA/UNAM; Contract grant number: PAPIIT IN209715; Contract grant sponsor: CONACyT/Mexico; Contract grant number: 253776 and 288853; Contract grant sponsor: Spanish MINECO; Contract grant number: CTQ2102/31174

© 2016 Wiley Periodicals, Inc.

Table 1. IQAs intra-atomic and interaction energies for the two-electron molecules H₂ and HeH⁺ obtained with different methodologies.

System	FCI = CISD			HF/CC transition densities			HF		
	E_{intra}^A	E_{intra}^B	E_{int}^{AB}	E_{intra}^A	E_{intra}^B	E_{int}^{AB}	E_{intra}^A	E_{intra}^B	E_{int}^{AB}
H ₂	-0.485171	-0.485171	-0.193327	-0.478185	-0.478185	-0.207321	-0.454208	-0.454208	-0.220269
HeH ⁺	-0.134420	-2.810908	-0.015318	-0.122498	-2.817072	-0.021072	-0.108222	-2.787571	-0.027539

The values E_{intra}^A , E_{intra}^B and E_{int}^{AB} were computed with $\varrho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ and $\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ density matrices based on FCI = CISD, HF/CC transition densities and HF wavefunctions. The letters A and B designate, respectively, the hydrogen and the helium atom in HeH⁺. The basis set used in all cases is cc-pVDZ and atomic units are used throughout.

$$\varrho_1^{\text{HF/CC}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = N \int \Psi_{\text{HF}}^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_{\text{CC}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}'_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$$

$$= \sum_{pq} \langle \text{HF} | \hat{E}_{pq} | \text{CC} \rangle \phi_p^*(\mathbf{r}'_1) \phi_q(\mathbf{r}_1) = \sum_{pq} D_{pq}^l \phi_p^*(\mathbf{r}'_1) \phi_q(\mathbf{r}_1), \quad (1)$$

$$\varrho_2^{\text{HF/CC}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \Psi_{\text{HF}}^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_{\text{CC}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N$$

$$= \sum_{pqrs} \langle \text{HF} | (\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps}) | \text{CC} \rangle \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \phi_q(\mathbf{r}_1) \phi_r^*(\mathbf{r}_2) \phi_s(\mathbf{r}_2)$$

$$= \sum_{pqrs} d_{pqrs}^l \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \phi_q(\mathbf{r}_1) \phi_r^*(\mathbf{r}_2) \phi_s(\mathbf{r}_2), \quad (2)$$

wherein $\hat{E}_{pq} = \sum_{\alpha=\alpha, \beta} \hat{a}_{p\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{q\alpha}$ and $\{\phi_p\}$ is the set of spatial orbitals associated to the Fock space used to construct the |HF⟩ and |CC⟩ approximate wavefunctions. The scalar fields $\varrho_1^{\text{HF/CC}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ and $\varrho_2^{\text{HF/CC}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ contain the information necessary to obtain the CC energy and hence they can be used to include DC in the IQA energy partition.^[25]

Despite their accessibility and potential utility, the one- and two-electron matrices $\{\mathbf{D}^l, \mathbf{d}^l\}$ in eqs. (1) and (2) have a couple of drawbacks:

- DC affects the reduced first order density (and thereby the electron distribution) only through the singles amplitudes. This means that the changes in $\varrho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ after considering DC are expected to be small even for strongly correlated systems: a CC calculation may be regarded as unreliable when the magnitude of the \mathbf{T}_1 vector is large.^[27,28] Moreover, the use of HF/CC transition densities^[25] along with CCD (wherein $\hat{T}_1 = 0$) calculations would change $\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ while $\varrho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ remains unaltered.
- The one- and two-electron matrices computed with the method proposed in article I are not consistent with the calculation of CC mono-electronic and bielectronic properties. Indeed, the calculation of molecular properties is based on Lagrangian densities built to fulfil the Hellmann-Feynman theorem and hence to be useful for the computation of molecular properties as opposed to the transition densities in formulae (1) and (2).

Concerning the latter point, the IQA results for H₂ and HeH⁺ based on CISD = FCI wavefunctions differ from those obtained with HF/CC transition densities despite the equivalence of the CCSD and FCI wavefunctions for two-electron sys-

tems. Table 1 shows that the approach of article I gives indeed a qualitative correct account of the effect of DC upon the IQA intra-atomic and interaction energies, that is, the increase of $|E_{\text{intra}}^A|$ along with the decrease of $|E_{\text{int}}^{AB}|$ in polar and nonpolar covalent interactions. However, the use of HF/CC transition densities in IQA underestimates the influence of DC on these quantities as reflected in the values calculated from the FCI wavefunction in these two-electron species.

The reduction of severity of these disadvantages constitutes the main objective of this work. For this purpose, we considered the CC Lagrangian density matrices^[29] and organized the article as follows. First, we review briefly the IQA energy partition. Then, we describe the calculation of the Lagrangian one- and two-electron matrices to later test and illustrate the presented approach in the examination of a few representative examples, namely the H₂, LiH, H₂O, N₂, and CO molecules together with the T-shaped H₂ ··· H₂ van der Waals cluster and the bimolecular nucleophilic substitution F⁻ + CH₃-F → F-CH₃ + F⁻. Finally, we present some concluding remarks. We anticipate that the introduced method, which is consistent with the calculation of different CC properties will prove valuable in the analysis of physicochemical systems and processes wherein DC has an important role.

IQA Approach

The IQA analysis is performed after an exhaustive division of the three-dimensional space which can be done by, for example, zero-flux surfaces^[8] or approaches that involve interpenetrating atomic densities^[30–32] such as that suggested by Hirshfeld,^[30] Becke's fuzzy atoms,^[33] or those determined through a minimal deformation of the two center contributions to $\varrho(\mathbf{r})$.^[32] Besides this splitting of the space, the necessary scalar fields to perform the IQA energy partition are $\varrho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ and $\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, which can be obtained in terms of the one- (D_{pq}) and two- (d_{pqrs}) electron matrices, that is,

$$\varrho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = N \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}'_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$$

$$= \sum_{pq} D_{pq} \phi_p^*(\mathbf{r}'_1) \phi_q(\mathbf{r}_1), \quad (3)$$

$$\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N$$

$$= \sum_{pqrs} d_{pqrs} \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \phi_q(\mathbf{r}_1) \phi_r^*(\mathbf{r}_2) \phi_s(\mathbf{r}_2), \quad (4)$$

wherein $\{\phi_p\}$ are the same orbitals than in eqs. (1) and (2).

The first-order reduced density matrix $\varrho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1)$ together with the pair density $\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^*$ permit the calculation of the

*McWeeny's normalization of the pair density is used throughout.

electronic energy within the non-relativistic Born-Oppenheimer approximation according to

$$E = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \int \hat{h} \varrho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$= V_{nn} + \langle \hat{T} + \hat{V}_{ne} \rangle + \langle \hat{V}_{ee} \rangle, \quad (5)$$

wherein $\hat{h} = \hat{T} + \hat{V}_{ne}$, that is, the sum of the mono-electronic operators for the kinetic energy (\hat{T}) and the nuclear-electron attraction (\hat{V}_{ne}) while Z_X , V_{nn} and V_{ee} denote the atomic number of nucleus X , the nuclear repulsion and the electron-electron repulsion operators respectively. Now, by considering the explicit form of the \hat{h} operator and the aforementioned partitions of the three-dimensional space, we can write

$$E = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \int \nabla^2 \varrho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_A \int \frac{Z_A \varrho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1$$

$$+ \frac{1}{2} \iint \frac{\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_A \int_A \nabla^2 \varrho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1$$

$$- \sum_{AB} \int_B \frac{Z_A \varrho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \int_{A,B} \frac{\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} V_{nn}^{AB} + \sum_A T_A + \sum_A V_{ne}^{AA} + \sum_{A \neq B} V_{ne}^{AB} + \sum_A V_{ee}^{AA} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} V_{ee}^{AB}, \quad (6)$$

in which

$$V_{nn}^{AB} = \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (7)$$

$$T_A = -\frac{1}{2} \int_A \nabla^2 \varrho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1, \quad (8)$$

$$V_{ne}^{AB} = -Z_A \int_B \frac{\varrho(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1, \quad (9)$$

$$V_{ee}^{AB} = \frac{2 - \delta_{AB}}{2} \int_{A,B} \frac{\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (10)$$

By grouping the one-atom terms, it is possible to establish the intra-atomic energy of A as

$$E_{intra}^A = T^A + V_{ne}^{AA} + V_{ee}^{AA}. \quad (11)$$

The same procedure for the two-atom terms leads to the expression for the interaction energy between two atoms

$$E_{int}^{AB} = V_{nn}^{AB} + V_{ne}^{AB} + V_{ne}^{BA} + V_{ee}^{AB}. \quad (12)$$

As explained later in the discussion of the T-shaped H_2 dimer, E_{int}^{AB} is not to be confused with a dissociation or the formation energy of a chemical species. The intra-atomic and interaction energies in eqs. (11) and (12) can be added up to yield the electronic energy

$$E = \sum_A E_{intra}^A + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} E_{int}^{AB}, \quad (13)$$

enabling the dissection of E in meaningful components for intra and intermolecular interactions.

Further insight in the IQA energy partition can be obtained by considering the splitting of the pair density in its coulombic (ϱ_2^J), exchange (ϱ_2^X), and correlation (ϱ_2^{corr}) components

$$\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varrho_2^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \varrho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \varrho_2^{corr}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$$= \varrho_2^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \varrho_2^{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (14)$$

wherein

$$\varrho_2^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varrho(\mathbf{r}_1) \varrho(\mathbf{r}_2), \quad (15)$$

$$\varrho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\varrho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \varrho_1(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1), \quad (16)$$

$$\varrho_2^{corr}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \varrho_2^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \varrho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad \text{and} \quad (17)$$

$$\varrho_2^{xc} = \varrho_2^{corr}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \varrho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \varrho(\mathbf{r}_1) \varrho(\mathbf{r}_2). \quad (18)$$

The partitioning of $\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ in expression (14) makes possible to separate the electron-electron interaction between two different atoms $A \neq B$ in Coulomb, exchange, correlation and exchange-correlation components. In accordance with formulae (10) and (15)–(18), it is possible to write

$$V_{ee}^{AB} = \int_{A,B} \frac{\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$= \int_{A,B} \frac{\varrho_2^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_{A,B} \frac{\varrho_2^{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$= \int_{A,B} \frac{\varrho_2^J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_{A,B} \frac{\varrho_2^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_{A,B} \frac{\varrho_2^{corr}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$= V_J^{AB} + V_{xc}^{AB} = V_J^{AB} + V_X^{AB} + V_{corr}^{AB}, \quad (19)$$

where

$$V_{\sigma}^{AB} = \int_{A,B} \frac{\varrho_2^{\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{with } \sigma = J, X, \text{ corr or xc}. \quad (20)$$

Equation (19) suggests that the interaction energy between two atoms can be separated into a classical (i.e., coulombic)

$$V_{cl}^{AB} = V_J^{AB} + V_{ne}^{AB} + V_{ne}^{BA} + V_{nn}^{AB}, \quad (21)$$

and a quantum (i.e., exchange-correlation) term, so that

$$E_{int}^{AB} = V_{cl}^{AB} + V_{xc}^{AB}. \quad (22)$$

Finally, it is noted that, the energy analysis in formula (20) can also be performed for the electron-electron repulsion within an atom. However, in that case care should be taken in considering the factor of 1/2 in expression (10) and hence in eqs. (19) and (20).

CC Lagrangian One- and Two-Electron Matrices

According to common practice, we label the orbitals related to the Fock space used to build a closed shell CC wavefunction as follows: the indices p, q, \dots refer to general orbitals while i, j, \dots and a, b, \dots indicate occupied and virtual orbitals,

respectively. The closed-shell CC molecular properties can be calculated by means of the Lagrangian one- and two-electron matrices.[†]

$$D_{pq}^{\Lambda} = \langle \Lambda | \hat{E}_{pq} | \text{CC} \rangle, \quad (23)$$

$$d_{pqrs}^{\Lambda} = \langle \Lambda | \hat{e}_{pqrs} | \text{CC} \rangle, \quad (24)$$

wherein $\hat{e}_{pqrs} = \hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs} - \delta_{rq}\hat{E}_{ps}$ and $\langle \Lambda |$ is given by

$$\langle \Lambda | = \langle \text{HF} | + \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu} \langle \mu | \exp(-\hat{T}), \quad (25)$$

while \bar{t}_{μ} and $\langle \mu |$ indicate the Lagrange multipliers and the projection manifold of the CC equations, respectively. The substitution of expression (25) in formulae (23) and (24) leads to

$$D_{pq}^{\Lambda} = \langle \text{HF} | \hat{E}_{pq} | \text{CC} \rangle + \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu} \langle \mu | \exp(-\hat{T}) \hat{E}_{pq} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle, \quad (26)$$

$$d_{pqrs}^{\Lambda} = \langle \text{HF} | \hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs} | \text{CC} \rangle + \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu} \langle \mu | \exp(-\hat{T}) \hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle - \delta_{qr} D_{ps}^{\Lambda}. \quad (27)$$

The neglect of the Lagrangian multipliers in eqs. (26) and (27) followed by a symmetrization in the indices of \mathbf{D} and \mathbf{d} results in the one- and two-electron matrices reported in article I, denoted here as D_{pq}^I and d_{pqrs}^I . The fulfillment of the linked CC equations

$$\langle \mu | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle = 0, \quad (28)$$

implies that the CC electronic energy may be equivalently obtained from either of the sets of matrices $\{\mathbf{D}^I, \mathbf{d}^I\}$ or $\{\mathbf{D}^{\Lambda}, \mathbf{d}^{\Lambda}\}$,

$$E = \sum_{pq} h_{pq} D_{pq}^I + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} d_{pqrs}^I + h_{\text{nuc}},$$

$$= \sum_{pq} h_{pq} D_{pq}^{\Lambda} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} d_{pqrs}^{\Lambda} + h_{\text{nuc}}, \quad (29)$$

where h_{pq} and g_{pqrs} are one- and two-electron integrals,^[29] respectively. Despite eq. (29), the matrices $\{\mathbf{D}^I, \mathbf{d}^I\}$ and $\{\mathbf{D}^{\Lambda}, \mathbf{d}^{\Lambda}\}$ conduce to different kinetic and potential energies with the latter set of density matrices being consistent with the calculation of molecular CC properties.

Equations (A20)–(A40) of Ref. [34] contain the expressions for the one- and two-electron densities in eqs. (23) and (24) in terms of \mathbf{t} (the CC amplitudes) and $\bar{\mathbf{t}}$. Nonetheless, after careful examination of these expressions, we found that they contain typographical errors, e.g. the first term in the RHS of formula (A21) reads $\sum_i Z_i^a t_i^a$ while it should be $\sum_i Z_i^a t_i^b$ (wherein the authors used Z_i^a to refer to the singles Lagrangian multipliers) as compared with the one-electron matrix \mathbf{D}^{Λ} deduced in detail by Helgaker et al.^[29]

$$D_{pq}^{\Lambda} = \begin{cases} \delta_{pq} \langle \text{HF} | \hat{E}_{pp} | \text{HF} \rangle - \sum_a \bar{t}_q^a t_p^a - \sum_{abi} \bar{t}_{iq}^{ab} t_{ip}^{ab} & \text{if } p, q \in \text{occ} \\ 2t_p^q + \sum_{ai} \bar{t}_i^a (2t_{ip}^{aq} - t_{ip}^{qa} - t_i^q t_p^a) - \sum_{aibj} \bar{t}_{ij}^{ab} (t_{ip}^{ab} t_j^q + t_{ij}^{aq} t_p^b) & \text{if } p \in \text{occ}; q \in \text{vir} \\ \bar{t}_q^p & \text{if } p \in \text{vir}; q \in \text{occ} \\ \sum_i \bar{t}_i^p t_i^q + \sum_{ija} \bar{t}_{ij}^{ap} t_{ij}^{aq} & \text{if } p, q \in \text{vir} \end{cases} \quad (30)$$

with

[†]The treatment presented in this section is spin-restricted. A similarly spin-unrestricted formalism can be developed by considering the spin-dependent one- and two-electron matrices^[29]

$$\bar{D}_{PQ}^{\Lambda} = \langle \Lambda | \hat{a}_P^{\dagger} \hat{a}_Q | \text{CC} \rangle,$$

$$\bar{D}_{PQRS}^{\Lambda} = \langle \Lambda | \hat{a}_P^{\dagger} \hat{a}_R^{\dagger} \hat{a}_S \hat{a}_Q | \text{CC} \rangle,$$

wherein the capital letters P, Q, \dots refer to general spin orbitals and $\langle \Lambda |$ is given by eq. (25). Nonetheless, this spin-unrestricted approach is less convenient than the one accounted in this section, because one would have to determine the individual spin components to compute the spinless one- and two-electron matrices.

$$D_{pq}^{\Lambda} = \bar{D}_{px,qx} + \bar{D}_{p\beta,q\beta},$$

$$d_{pqrs}^{\Lambda} = \bar{D}_{px,qx,rx,sx} + \bar{D}_{p\beta,q\beta,r\beta,s\beta} + \bar{D}_{p\beta,q\beta,rx,sx} + \bar{d}_{p\beta,q\beta,r\beta,s\beta},$$

in expressions (3) and (4).

$$\bar{t}_{ij}^{ab} = \bar{t}_{ji}^{ba} = (1 + \delta_{ab} \delta_{ij}) \bar{t}_{ij}^{ab}. \quad (31)$$

Equation (30) is to be compared with the one-electron matrices expressions in article I,

$$D_{ij}^I = 2\delta_{ij}, \quad D_{ia}^{\text{CC}} = D_{ai}^I = t_i^a, \quad (32)$$

in which, as previously stated in the introduction, the effect of DC is considered only through the singles amplitudes.

Concerning the two-electron matrix \mathbf{d} reported in Ref. [34], we found that it contains also misprints, for example the HF contribution to \mathbf{d} reads $2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{ik}\delta_{jl}$ when it should read $2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{ij}\delta_{jk}$ ^[29] and the blocks $d_{abij} = d_{ijab}$ do not include the dependence of the square of the CC singles amplitudes. Hence, we decided to mindfully revisit the determination of the two-electron matrices in expression (24), which is now briefly outlined. The substitution of expression (25) in eq. (24) results in

$$d_{pqrs}^{\Lambda} = \langle \text{HF} | \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} | \text{CC} \rangle + \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu} \langle \mu | \exp(-\hat{T}) \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle - \delta_{qr} D_{ps}^{\Lambda} \quad (33)$$

The evaluation of the first term in the RHS of expression (33) has already been made in article I. Regarding the second term in the RHS of the former expression, the consideration of the Baker-Campbell-Hausdorff expansion leads to^[29]

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu} \langle \mu | \exp(-\hat{T}) \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle \\ &= \sum_{ia} \bar{t}_i^a \left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \right| \left(\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} + [\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1 + \hat{T}_2] \right. \\ & \quad + \frac{1}{2} [[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1], \hat{T}_1 + 2\hat{T}_2] \\ & \quad \left. + \frac{1}{6} [[[[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_1] \right) | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_{ai \geq bj} \bar{t}_{ij}^{ab} \left\langle \begin{array}{c} \bar{ab} \\ ij \end{array} \right| \left(\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} + [\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1 + \hat{T}_2] \right. \\ & \quad + \frac{1}{2} [[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1], \hat{T}_1 + 2\hat{T}_2] \\ & \quad + \frac{1}{2} [[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] \\ & \quad \left. + \frac{1}{6} [[[[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_1] + 3\hat{T}_2] \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{24} [[[[[\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs}, \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_1], \hat{T}_1] \right) | \text{HF} \rangle, \quad (34) \end{aligned}$$

wherein

$$\left\langle \begin{array}{c} \bar{a} \\ i \end{array} \right| = \frac{1}{2} \langle \text{HF} | \hat{E}_{ia}, \quad \left\langle \begin{array}{c} \bar{ab} \\ ij \end{array} \right| = \frac{1}{3} \langle \text{HF} | \hat{E}_{ia} \hat{E}_{jb} + \frac{1}{6} \langle \text{HF} | \hat{E}_{ja} \hat{E}_{ib}, \quad (35)$$

are the elements of the closed shell CC projection manifold when $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$. The singles and doubles excitation operators, \hat{T}_1 and \hat{T}_2 read

$$\hat{T}_1 = \sum_{ai} t_i^a \hat{E}_{ai}, \quad \hat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{aijb} t_{ij}^{ab} \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj}. \quad (36)$$

As suggested by eq. (36), every single excitation can be labelled with a compound index ai . Two of these indices, ai and bj , are necessary to tag a double excitation. The restriction in the last sum of expression (34) occurs to avoid counting twice a double excitation in the CC projection manifold.

Every term in the RHS of eq. (34) can be found as a function of the CC amplitudes and Lagrange multipliers as reported in the Supporting Information. These equations were used to build the two-electron matrices \mathbf{d}^{Λ} used in this work.

Computational Details

The H_2 , LiH, H_2O , N_2 , and CO molecules were considered to illustrate the inclusion of DC in the IQA energy partition suggested in this work and to compare it with that put forward

in article I. In addition, we examined the T-shaped hydrogen molecule dimer as an archetype of non-covalently bound clusters for which DC plays a crucial role. We optimized every molecular geometry with the implementation of the CCSD/cc-pVDZ^[35] approximation in the quantum chemistry package MOLPRO Version 2012.1^[36–38] while the equilibrium structure of the $\text{H}_2 \cdots \text{H}_2$ van der Waals cluster was determined with the same *ab initio* method but using the 6-311++G(2d,2p) basis set instead. The $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction was studied with the approximations HF and CCSD along with the 6-31 + G* basis set. After the determination of the equilibrium configuration, we performed single-point calculations to procure the CC singles and doubles amplitudes along with the CC Lagrange multipliers and HF canonical orbitals of the systems under study. The CCSD amplitudes and Lagrange multipliers are used to calculate the matrices \mathbf{D}^{Λ} and \mathbf{d}^{Λ} . The computational resources utilized in the computation of (i) HF/CC and (ii) CC Lagrangian one- and two-electron matrices obtained by means of the UNIX command time are reported in Supporting Information Table S4. We observe that the computer requirements for the calculation of both sets of matrices are very similar, although the resources necessary for the computation of $\varrho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ and $\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ under these two approaches are in principle different. The HF/CC transition density matrix requirements scale as O^2V^2 wherein O and V are the number of occupied and virtual orbitals respectively, whereas those for the calculation of \mathbf{d}^{Λ} do it as M^4 , with M being the total number of orbitals of the system. We also point out that the most demanding matrix elements for the calculation of the two-electron CC Lagrangian matrices are those for which \hat{E}_{pq} and \hat{E}_{rs} correspond to negative excitation ranks, i.e. when p and r are occupied orbitals while q and s are virtual.

We utilized the software IMOLINT (E. FRANCISCO, A. MARTÍN PENDÁS, IMOLINT) to calculate the total electronic energy as well as the electric dipole and quadrupole as a function of the one- and two-electron matrices in eqs. (23) and (24) together with the one- and two-electron integrals over the occupied and virtual HF orbitals. However, the IQA energy partition was computed with a recent version of the program PROMOLDEN (A. MARTÍN PENDÁS, E. FRANCISCO, PROMOLDEN A QTAIM/IQA CODE). We used the zero-flux surfaces of $\nabla \varrho(\mathbf{r})$ to divide the molecular space of every system.

The numerical quadrature along with the amount of radial and angular grid points used to carry out the calculations in PROMOLDEN were determined through an extensive exploratory work. We considered in all PROMOLDEN integrations β spheres with radii equaling 90% of the distance to the closest bond critical point to increase the precision of the obtained results. In particular, the consideration of the T-shaped $\text{H}_2 \cdots \text{H}_2$ molecular cluster required a very large number of radial and angular grid points so as to make the errors in the integration of PROMOLDEN one order of magnitude smaller than the formation energy of the system, that is to say, in the scale of microHartrees. Further details about the integration grids used to carry out the IQA analyses discussed in this article are presented in the Supporting Information. The inclusion of ghost orbitals to consider BSSE effects in the IQA energy partition of the T-

Table 2. Total electronic energies computed with (i) the quantum chemistry package used in this work (Qc) and (ii) the programs IMOLINT and PROMOLDEN using the CC Lagrangian one- and two-electron matrices.

System	Qc	IMOLINT	PROMOLDEN
H ₂	-1.163673	-1.163673	-1.163670
LiH	-8.016079	-8.016078	-8.016058
H ₂ O	-76.243864	-76.243845	-76.243836
N ₂	-109.274535	-109.274515	-109.273210
CO	-113.053760	-113.053768	-113.053548

Atomic units are used throughout.

shaped H₂ dimer decreases very significantly the accuracy of the PROMOLDEN calculations for the top and stem monomers. The corresponding error is in the order of 10⁻⁴ Hartrees, which is the same than that of the formation energy of the cluster. This occurs probably because the ghost orbitals introduce oscillations in regions away from the atomic basins, which have scarcely a representation in the integration grid.

Results and Discussion

Comparison between the use of the CC Lagrangian and HF/CC transition densities

Table 2 shows the total electronic energies calculated with the MOLPRO, IMOLINT, and PROMOLDEN programs. The largest difference between the values computed with (i) the electronic structure package and (ii) PROMOLDEN is for the N₂ species, namely 1.3 × 10⁻³ a.u. (0.8 kcal/mol), which is in the usual milliHartree scale of error for the IQA energy partition. The deviations between MOLPRO and PROMOLDEN total energies result from the complicated numerical integrals over atomic basins in the latter program. More specifically, the main source of error is related to discontinuities of the integrand at the interatomic surfaces, which leads to inaccuracies in the integrations across the angular points. The differences between MOLPRO and IMOLINT are smaller, that is, in the order of tens of microHartrees (10⁻³–10⁻² kcal/mol) or less. We also note that the total electronic energies obtained with PROMOLDEN and IMOLINT are closer than those reported in article I. The data in Table 2 indicate the correctness of the CC Lagrangian one- and two-electron matrices obtained with the aid of eqs. (26) and (27).

Regarding other molecular properties, we considered the expectation values of the dipole and quadrupole moments. Table 3 shows the value of ⟨μ_z⟩ (z is the symmetry axis of highest order in every case and hence ⟨μ_x⟩ = ⟨μ_y⟩ = 0) together with those of the independent components of the quadrupole moment reported by MOLPRO using the CCSD approximation and that calculated with **D**^Δ given by eq. (30). We call attention to the fact that the inclusion of DC in the IQA energy partition presented in this article is consistent with the CCSD calculation of not only the total energy of the system but also other molecular properties such as the dipole and quadrupole moments.

More specific to the energy decomposition carried out in this work, the comparison of the IQA intra-atomic and interaction energies computed with (i) the CC Lagrangian,

(ii) HF/CCSD transition densities, and (iii) HF reported in Table 4 indicates that,

- the effect of DC upon the IQA partition is to increase the magnitude of E_{intra}^A for every atom A whereas E_{int}^{AB} exhibit the opposite behavior for all atomic pairs AB as previously reported in article I.
- the consideration of HF/CC transition densities underestimates the consequences of DC in the IQA energy splitting with respect to the use of CC Lagrangian densities, i.e.,

$$|E_{\text{intra}}^A(\text{CC Lagrangian})| > |E_{\text{intra}}^A(\text{HF/CC transition densities})| > |E_{\text{intra}}^A(\text{HF})|, \quad (37)$$

$$|E_{\text{int}}^{AB}(\text{CC Lagrangian})| < |E_{\text{int}}^{AB}(\text{HF/CC transition densities})| < |E_{\text{int}}^{AB}(\text{HF})|. \quad (38)$$

The latter inequality suggests that the impact of DC on covalent bonding and other interactions within the IQA energy partition might be underemphasised by the consideration of HF/CC transition densities over the CC Lagrangian.

In connection with the latter point, the intra-atomic and interaction energies for the two-electron molecule H₂ computed using CC Lagrangian one- and two-electron matrices are very close to those obtained by means of a FCI wavefunction as revealed by Table 5. In fact, all the components of the IQA energy partition using either (i) CISD $\varrho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ and $\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ functions or (ii) the **D**^Δ and **d**^Δ matrices for H₂ are almost identical. The equivalence of the IQA/FCI and IQA/CCSD Lagrangian in Table 5 is in agreement with that of the FCI = CISD and CCSD models for two-electron systems.

The larger stabilization of the atomic basins obtained with the CC Lagrangian matrices as compared with that computed with HF/CC transition densities can be further examined by comparing the data in Table 6. In spite of inequality (37), there is no obvious trend in the components of E_{intra}^A underlying this condition. In almost every case,

Table 3. Values of ⟨μ_z⟩ and ⟨Θ_{zz}⟩ computed with (i) the electronic structure program used in this investigation (Qc) and (ii) the one-electron matrices obtained with the expression (30) and IMOLINT.

System	⟨μ _z ⟩		⟨Θ _{zz} ⟩	
	Qc	IMOLINT	Qc	IMOLINT
H ₂	0.000000	0.000000	0.421150	0.421148
LiH	2.267659	2.267659	-0.776171	-0.776191
H ₂ O			0.012657	0.012655
	0.776869	0.776869	1.499732	1.499737
N ₂	0.000000	0.000000	-1.315989	-1.315975
CO	0.089741	0.089738	-1.507104	-1.507101

The letter *z* indicates a cartesian component: in the case of the linear molecules it denotes *z* while it designates *y* in the lower and *z* in the upper rows corresponding to water. Every multipole moment is calculated with respect to the origin of coordinates which can be found in Table S1 (Supporting Information) and atomic units are used throughout.

Table 4. Intra-atomic and interaction energies obtained with (i) CC Lagrangian, (ii) HF/CC transition densities [25], and (iii) HF one- and two-electron matrices.

System	CC Lagrangian			HF/CC transition densities			HF		
	E_{intra}^A	E_{intra}^B	E	E_{intra}^A	E_{intra}^B	E	E_{intra}^A	E_{intra}^B	E
H ₂	-0.485171	-0.485171	-1.163670	-0.478185	-0.478185	-1.163691	-0.454208	-0.454208	-1.128685
LiH	-0.485426	-7.244584	-8.016058	-0.483471	-7.243293	-8.015933	-0.453484	-7.240920	-7.983802
H ₂ O	-0.301108	-74.716757	-76.243836	-0.249894	-74.472127	-76.243668	-0.216606	-74.238552	-76.022449
N ₂	-54.396794	-54.396794	-109.273210	-54.355976	-54.355976	-109.272813	-54.129665	-54.129665	-108.951246
CO	-36.993659	-74.450371	-113.053548	-36.934963	-74.438068	-113.047723	-36.784809	-74.176272	-112.747617

The labels A and B represent, respectively, the lighter and heavier atoms of heteronuclear species. The upper entry of the interaction energies within the water molecule corresponds to the $E_{\text{int}}^{\text{OH}}$ value. Likewise for the lower entry and $E_{\text{int}}^{\text{HH}}$. The data related to the use of HF/CC transition densities were taken from Ref. [25]. Atomic units are used throughout.

$$T^A(\text{CC Lagrangian}) > T^A(\text{HF/CC transition densities}) > T^A(\text{HF}), \quad (39)$$

(the exceptions being the oxygen atom in H₂O and Li in LiH), which together with inequality (37), wherein $E_{\text{intra}}^A < 0$ implies

$$(V_{\text{ne}}^{\text{AA}} + V_{\text{ee}}^{\text{AA}})(\text{HF/CC transition densities}) < (V_{\text{ne}}^{\text{AA}} + V_{\text{ee}}^{\text{AA}})(\text{HF}) \quad (40)$$

and

$$(V_{\text{ne}}^{\text{AA}} + V_{\text{ee}}^{\text{AA}})(\text{CC Lagrangian}) < (V_{\text{ne}}^{\text{AA}} + V_{\text{ee}}^{\text{AA}})(\text{HF/CC transition densities}). \quad (41)$$

Thus, the consideration of DC and in particular through the CC Lagrangian bring about a decrease of the sum $V_{\text{ne}}^{\text{AA}} + V_{\text{ee}}^{\text{AA}}$ and thereby to a reduction of the IQA intra-atomic energy. Figure 1 plots the difference $(V_{\text{ne}}^{\text{AA}} + V_{\text{ee}}^{\text{AA}})(\text{HF/CC transition densities}) - (V_{\text{ne}}^{\text{AA}} + V_{\text{ee}}^{\text{AA}})(\text{CC Lagrangian})$ and shows that the only atom, which does not fulfil condition (41) is Li in LiH.

We next discuss the effect of DC on the classical and exchange-correlation components of the interaction energies considered so far and reported in Table 7. We observe that the consideration of DC reduces the value of $|V_{\text{xc}}^{\text{AB}}|$ in the IQA interaction energy in apolar species such as H₂ and N₂. This reduction in the covalency of this kind of interactions because of DC has been previously observed, for example, in the analysis of delocalization indexes.^[39] Similarly, the $|V_{\text{cl}}^{\text{AB}}|$ contribution is decreased in ionic and covalent polar bonds after DC is taken into account. In other words, the magnitude of the most important contribution to bonding for every interaction in Table 7 is diminished with DC in congruence with condition (38). The aforementioned reduction of $|V_{\text{cl}}^{\text{AB}}|$ for CO, LiH, and the O—H bonds in water is also accompanied by an increment in $|V_{\text{xc}}^{\text{AB}}|$. This means that in these systems the diminution of the ionic component to bonding occurs with an increase of the covalent contribution. That is to say, more covalent electron configurations of the system are included in its description. A similar situation occurs with N₂ in which $V_{\text{cl}}^{\text{AB}}$ becomes less repulsive after the accounting of

Table 5. IQAs energy partition for the two-electron species H₂ based on a full configuration interaction wavefunction (FCI) and the CC Lagrangian (CCSD/Lag).

	FCI	CCSD/Lag
T^A	0.560620	0.560625
$V_{\text{ne}}^{\text{AA}}$	-1.197016	-1.197000
$V_{\text{ee}}^{\text{AA}}$	0.151209	0.151204
V_{J}^{AA}	0.394219	0.394208
$V_{\text{xc}}^{\text{AA}}$	-0.243010	-0.243004
E_{intra}^A	-0.485187	-0.485171
$V_{\text{ne}}^{\text{AB}}$	-0.587243	-0.587227
$V_{\text{ee}}^{\text{AB}}$	0.285695	0.285685
V_{J}^{AB}	0.518412	0.518390
$V_{\text{xc}}^{\text{AB}}$	-0.232717	-0.232704
$E_{\text{int}}^{\text{AB}}$	-0.193349	-0.193327

Atomic units are used throughout.

Table 6. Partition of the IQAs intra-atomic energies in its kinetic, nucleus-electron and electron-electron components.

System	Atom	CC Lagrangian			HF/CC transition densities			HF		
		T^A	V_{ee}^{AA}	V_{ne}^{AA}	T^A	V_{ee}^{AA}	V_{ne}^{AA}	T^A	V_{ee}^{AA}	V_{ne}^{AA}
H ₂	H	0.560625	0.151204	-1.197000	0.542540	0.172421	-1.193146	0.539319	0.196072	-1.189599
LiH	H	0.647706	0.391078	-1.524209	0.618360	0.421534	-1.523365	0.614720	0.453089	-1.521294
	Li	7.346260	1.783552	-16.374396	7.348971	1.780311	-16.372575	7.351492	1.779772	-16.372185
H ₂ O	H	0.351019	0.032080	-0.684207	0.232706	0.017986	-0.500586	0.220836	0.020219	-0.457661
	O	75.433580	34.353290	-184.503627	75.473261	35.623542	-185.568931	75.482318	36.021118	-185.741988
N ₂	N	54.531192	20.567593	-129.495579	54.360846	20.651281	-129.368103	54.283143	20.805582	-129.218390
CO	C	37.034008	10.210100	-84.237767	36.946334	10.121092	-84.002389	36.845297	9.974157	-83.604262
	O	75.781368	34.335627	-184.567366	75.570466	34.701561	-184.710095	75.624418	35.296129	-185.096819

The values computed with the HF/CC transition densities were taken from Ref. [25]. Atomic units are used throughout.

DC, due to the involvement of favorable ionic electron configurations in the molecular wavefunction.

We also note that the most conspicuous changes in Table 7 with the inclusion of DC occur within the O—H interaction in H₂O. In part, this is because the basis set cc-pVDZ yields too large values for HF Bader charges ($q(O) \approx -1.40$ a.u.) in comparison with other basis functions such as aug-cc-pVDZ or 6-311G(d,p) ($q(O) \approx -1.15$ a.u.). These circumstances entail an excessively large V_{cl}^{AB} component for the interaction between O and H as it can be seen in Table 7. The consideration of the CC Lagrangian ameliorates this deficiency as can be noted by comparison with previous IQA results based on CASSCF wavefunctions with larger basis sets.^[11,20]

To conclude this section, we address the issue of the effect of the QTAIM partition based on HF and CC Lagrangian densities on the inclusion of DC in the IQA energy partition considered in this work. For this purpose, we performed the IQAs analysis on the H₂S molecule by using (i) HF one- and two-electron matrices, (ii) the QTAIM separation built on the

HF density along with the IQA integrations employing the CC Lagrangian densities, and (iii) the CC Lagrangian first and second order density functions. We chose the H₂S molecule because its QTAIM basins change drastically with electron correlation. The results of the IQA analysis are shown in Table 8. As expected, most of the values of approach (ii) are intermediate between those of methods (i) and (iii). Concerning the total intra-atomic and interaction energies, the consideration of the CC Lagrangian densities is more important than the change of the form of the QTAIM basins after DC is taken into account. A different situation arises, however, for some components of E_{intra}^H and E_{intra}^S along with those of E_{int}^{HS} and E_{int}^{HH} for which the shape of the QTAIM basins is more relevant than accounting the CC Lagrangian densities. Overall, both the change of the QTAIM atoms and the integration of the density functions might be important in a detailed IQA analysis.

T-shaped H₂...H₂ dimer

Now, we examine a van der Waals cluster to further illustrate the method to include DC in the IQA energy partition introduced in this article. We considered the T-shaped form of the hydrogen molecule dimer shown in Figure 2. This simple molecular cluster is a relevant system in physical chemistry with both covalent and noncovalent interactions, and hence the capabilities of our approach might be further revealed. The formation energy of the complex reads

$$\begin{aligned} \Delta E &= E^{H_2 \cdots H_2} - 2E^{H_2} \\ &= E_{int}^{H_2 \cdots H_2} + E_{intra}^{H_2(stem)} + E_{intra}^{H_2(top)} - 2E^{H_2} \\ &= E_{int}^{H_2 \cdots H_2} + E_{def}^{H_2(stem)} + E_{def}^{H_2(top)}, \end{aligned} \quad (42)$$

in which

$$E_{def}^{H_2(stem)} = E_{intra}^{H_2(stem)} - E^{H_2}, \quad (43)$$

is the deformation energy, that is, the energy necessary to change the configuration of the nuclei and the electron density from that found in an isolated hydrogen molecule to that in the H₂ moiety forming the stem of the cluster. There is a

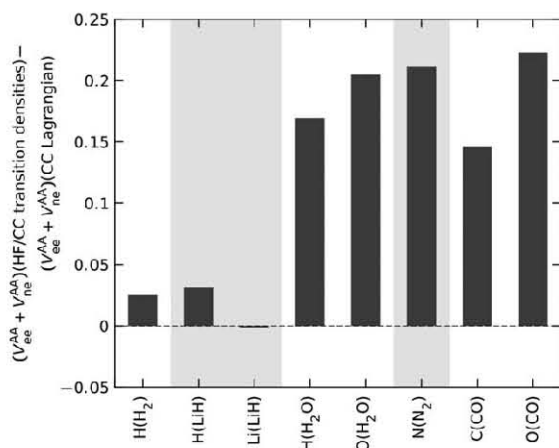


Figure 1. Value of $(V_{ne}^{AA} + V_{ee}^{AA})(HF/CC \text{ transition densities}) - (V_{ne}^{AA} + V_{ee}^{AA})(CC \text{ Lagrangian})$ for the different atoms considered in subsection "Comparison between the use of the CC Lagrangian and HF/CC transition densities." We used the reported data in Ref. [25] computed with HF/CC transition density matrices.

Table 7. Classical and exchange correlation components of the electron-electron repulsion between two different basins.

System	CC Lagrangian		HF/CC transition densities		HF	
	V_{cl}^{AB}	V_{xc}^{AB}	V_{cl}^{AB}	V_{xc}^{AB}	V_{cl}^{AB}	V_{xc}^{AB}
H ₂	0.039377	-0.232704	0.039083	-0.246403	0.039379	-0.259648
LiH	-0.249697	-0.036351	-0.254412	-0.034757	-0.255775	-0.033623
H ₂ O	-0.339201	-0.191627	-0.594966	-0.143655	-0.651715	-0.132583
	0.175227	-0.002755	0.206439	-0.000950	0.218300	-0.000389
N ₂	0.219780	-0.699401	0.218768	-0.779628	0.222009	-0.913925
CO	-1.168080	-0.441439	-1.235290	-0.439405	-1.345230	-0.441305

The labels A and B indicate the same atoms in CO, LiH and H₂O that in Table 4. The first and second lines for the water molecule correspond to the O-H and H...H pairs, respectively. The values calculated with the HF/CC transition densities were taken from Ref. [25]. Atomic units are used throughout.

similar expression to the H₂ species comprising the top in the T-shaped H₂...H₂. Equation (42) indicates that the energy formation of a given cluster can be divided in the IQA interaction and the deformation energies of the different monomers. Importantly, expression (42) points out that although related to the dissociation energy of the complex, the IQA interaction energy should not be confused with the formation energy of a molecular cluster. Table 9 reports the values of $E_{int}^{H_2...H_2}$, $E_{def}^{H_2(stem)}$, and $E_{def}^{H_2(top)}$ for the IQA energy partition based on HF and the CC Lagrangian one- and two-electron matrices. We observe that these three quantities are underestimated when the DC is not considered. Table 9 also indicates that the deformation energies obtained with the HF approximation for the top and the stem molecules are very similar as opposed to the corresponding results computed with the consideration of the CC Lagrangian. This means that the inclusion of DC allows one to energetically distinguish both moieties of the T-shaped H₂ dimer. We can get further insight about $E_{def}^{H_2(stem)}$ and $E_{def}^{H_2(top)}$ by dissecting the deformation energy as

$$E_{def}^X = E_{reor}^X + E_{def/int}^X \quad (44)$$

wherein X is either the stem or the top molecule in the cluster, $E_{reor}^X = E_{H_2...H_2}(X) - E_{H_2}(X)$ in which $E_G(X)$ is the energy of X with geometry G, that is, E_{reor}^X is the contribution to E_{def}^X on account of the modification in the nuclear arrangement of monomer X. However, $E_{def/int}^X$ is the component of the deformation energy ascribable to the presence of the other molecule. The variation in the molecular geometry of the H₂ molecules due to the formation of the van der Waals cluster is negligible: the intramolecular distance change $<10^{-4}$ Å. Therefore, E_{reor}^X is an extremely small quantity: less than 10^{-3} kcal/mol calculated with the CCSD approximation ($<10^{-4}$ kcal/mol

Table 8. IQAs energy partition for the H₂S molecule using (i) HF $\varrho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1')$ and $\varrho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, (ii) the QTAIM separation constructed on the HF electron density along with the IQA integrations using the CC Lagrangian densities, and (iii) CC Lagrangian one- and two-electron matrices.

	HF	HF/CC transition densities	CC Lagrangian
$E_{intra}^{H_2}$	-0.393790	-0.420146	-0.428371
$E_{intra}^{S_2}$	-397.271541	-397.442866	-397.455555
E_{int}^{HS}	-0.316755	-0.292783	-0.277607
$E_{int}^{H_aH_b}$	-0.002400	-0.003793	-0.004952
$T^A(H)$	0.637182	0.664371	0.650502
$T^A(S)$	397.309374	397.336258	397.363899
$V_{ee}^{H_aH_a}$	0.287920	0.238979	0.228619
$V_{ee}^{S_2}$	151.110574	150.923035	151.240849
$V_{ne}^{H_aH_a}$	-1.318891	-1.323496	-1.307492
$V_{ne}^{S_2}$	-945.691489	-945.702159	-946.060303
V_{cl}^{HS}	-0.033040	-0.030740	-0.017272
$V_{cl}^{H_aH_b}$	0.005916	0.005821	0.004045
V_{xc}^{SH}	-0.283715	-0.262043	-0.260335
$V_{xc}^{H_aH_b}$	-0.008316	-0.009615	-0.008996

Atomic units are used throughout.

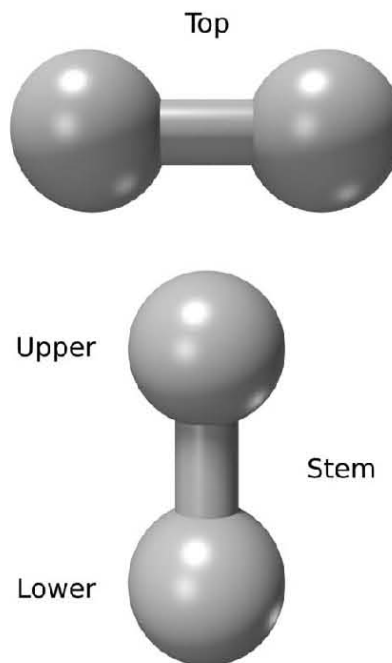


Figure 2. T-shaped hydrogen molecule dimer considered in this work. The hydrogen atoms in the stem moiety are differentiated by the labels "Upper" and "Lower."

Table 9. IQAs deformation and interaction energies involved in the formation of the T-shaped hydrogen molecule dimer calculated using HF and CC Lagrangian density matrices.

	HF	CC Lagrangian
$E_{\text{int}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}$	-0.231	-0.966
$V_{\text{cl}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}$	-0.028	-0.022
$V_{\text{xc}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}$	-0.203	-0.945
$E_{\text{def}}^{\text{H}_2(\text{top})}$	0.129	0.540
$E_{\text{def}}^{\text{H}_2(\text{stem})}$	0.131	0.393
$\Delta E_{\text{int/intra}}^{\text{H-H}(\text{top})}$	0.234	0.169
$\Delta E_{\text{int/intra}}^{\text{H-H}(\text{stem})}$	0.240	0.105
$\Delta V_{\text{cl/intra}}^{\text{H-H}(\text{top})}$	1.004	-0.017
$\Delta V_{\text{xc/intra}}^{\text{H-H}(\text{top})}$	-0.769	0.185
$\Delta V_{\text{cl/intra}}^{\text{H-H}(\text{stem})}$	1.007	-0.025
$\Delta V_{\text{xc/intra}}^{\text{H-H}(\text{stem})}$	-0.767	0.130
$\Delta E_{\text{intra}}^{\text{H}(\text{top})}$	-0.053	0.186
$\Delta E_{\text{intra}}^{\text{H}(\text{upper in stem})}$	0.063	0.409
$\Delta E_{\text{intra}}^{\text{H}(\text{lower in stem})}$	-0.173	-0.121
$\delta(\text{H}_2(\text{top}), \text{H}_2(\text{stem}))$	0.003	0.011
ΔE	0.029	-0.033

The decomposition of the interaction energy in its classical and exchange-correlation terms along with the delocalization index between the molecules are presented as well. The chart also reports the dissection of the deformation energies due to changes in (i) the intramolecular interaction energies and (ii) the H intra-atomic energies. The values for all energy components are reported in kcal/mol while those of the delocalization indexes are in atomic units. The labels top, stem, upper, and lower can be seen in Figure 2.

at the HF level). This means that the deformation energy of the monomers is completely caused by the interaction with its partner and hence DC is crucial for its computation. Table 9 also shows a dissection of $E_{\text{def}}^{\text{H}_2(\text{top})}$ and $E_{\text{def}}^{\text{H}_2(\text{stem})}$ in contributions owing to changes in (i) the intramolecular interaction ($\Delta E_{\text{int/intra}}^{\text{H-H}(\text{top})}$ together with $\Delta E_{\text{int/intra}}^{\text{H-H}(\text{stem})}$) and (ii) the intra-atomic energies of the topological atoms comprising the system ($\Delta E_{\text{intra}}^{\text{H}(\text{top})}$, $\Delta E_{\text{intra}}^{\text{H}(\text{upper in stem})}$ along with $\Delta E_{\text{intra}}^{\text{H}(\text{lower in stem})}$). We note that the intramolecular interactions are weakened and that the upper and the lower hydrogens in the stem molecule are, respectively, the most destabilized and stabilized atoms as a consequence of the formation of the molecular cluster. After DC is accounted for, the largest contribution to deformation energy of the stem moiety comes from the decrease of the magnitude of intra-atomic energies in this molecule. In particular, the change of E_{intra} of the upper H atom of the stem moiety is roughly twice the corresponding value for any of the atoms in the top part of the complex when the CC Lagrangian is considered, in consistency with an approximate pair potential model. The modifications of the classical and exchange-correlations components of the intramolecular interaction energy obtained with HF wavefunctions are very similar for the top and the stem moieties. Once again, it is the inclusion of DC, which allows us to distinguish both moieties through the comparison of the intramolecular $\Delta V_{\text{xc/intra}}^{\text{H-H}}$ component. The

consideration of DC also shows that the most affected intramolecular interaction energy is that of the top ($\Delta V_{\text{xc/intra}}^{\text{H-H}(\text{top})} = 0.185$ kcal/mol) because both atoms of this molecule interact with the upper hydrogen of the stem moiety ($\Delta V_{\text{xc/intra}}^{\text{H-H}(\text{stem})} = 0.130$ kcal/mol). Altogether, the omission of DC overestimates the change in the intramolecular interactions due to the origination of the van der Waals cluster while having the opposing effect in the intra-atomic energies. This situation leads to nearly equivalent deformation energies for the stem and top parts of the T-shaped H_2 dimer with the HF wavefunction.

Most importantly, the formation energy, that is, the sum of the deformation and interaction energies is positive using HF density functions ($\Delta E_{\text{HF}} = 0.029$ kcal/mol) as opposed to the CC Lagrangian approach ($\Delta E_{\text{CC/Lag}} = -0.033$ kcal/mol) put forward in this work. As opposed to the covalent and ionic bonding previously analyzed, the inclusion of DC increases the interaction between the monomers in the $\text{H}_2 \cdots \text{H}_2$ cluster. This result is expected because the interaction within the investigated hydrogen molecule dimer is principally driven by DC. It is the exchange-correlation contribution to the formation energy, which represents the main source of stabilization of the T-shaped hydrogen molecule dimer in comparison with the classical component. Indeed, $V_{\text{xc}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}$ obtained with the CC Lagrangian overcomes the deformation energy of the monomers in contrast with the IQA energy partition performed on the basis of HF density functions as revealed in Table 9. The fact that

$$|V_{\text{xc}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}|(\text{CC Lagrangian}) > |V_{\text{xc}}^{\text{H}_2 \cdots \text{H}_2}|(\text{RHF}), \quad (45)$$

is consistent with a larger delocalization index between the hydrogen molecules after DC is taken into account. This brief examination of the T-shaped $\text{H}_2 \cdots \text{H}_2$ van der Waals cluster provides a perspective of the importance of considering DC in the IQA energy

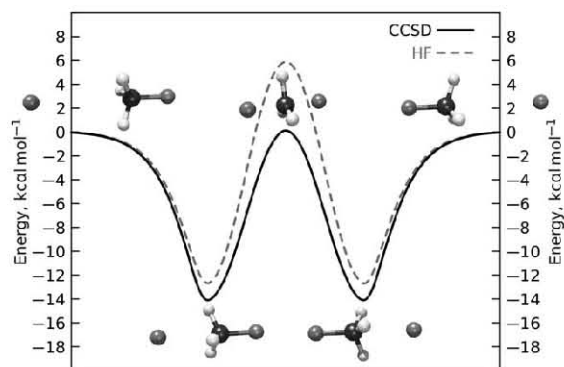


Figure 3. Energy profile for the bimolecular nucleophilic substitution $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{-F} \rightarrow \text{F-CH}_3 + \text{F}^-$. The minima and the maximum in the potential energy curve represent the molecular cluster $\text{F}^- \cdots \text{CH}_3\text{F}$ and the transition state $[\text{F} \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{F}]^-$, respectively. The HF and CCSD approximations predict that the formation energy of the van der Waals complex are -12.8 and -13.9 kcal/mol, respectively. The activation energy of the reaction calculated with the former level of theory is 18.5 kcal/mol whereas with the latter is 14.1 kcal/mol. The zero of energy corresponds to an infinite separation of the reactants and products.

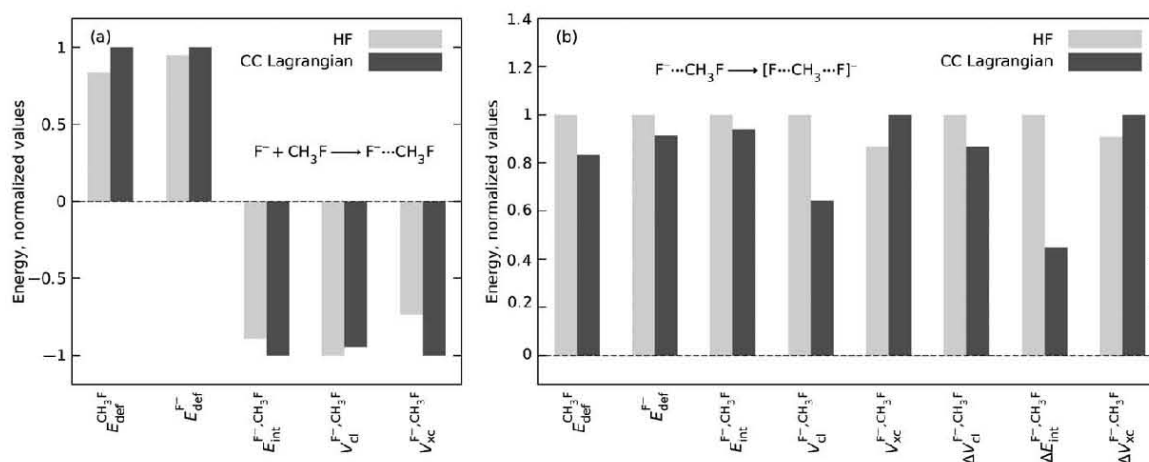


Figure 4. Comparison between the HF and CC deformation and interaction energies for the processes (a) $F^- + CH_3F \rightarrow F \cdots CH_3F$ and (b) $F \cdots CH_3F \rightarrow [F \cdots CH_3 \cdots F]^-$. The values are normalized considering that with a larger magnitude.

partition in intermolecular interactions, particularly in those controlled by the dispersion component of the formation energy.

As mentioned at the end of the Computational details section, the consideration of ghost orbitals leads to an important decrease in the accuracy of the PROMOLDEN computations. This prevented the quantification of the BSSE effects in the IQA partition energy discussed in this section. Nevertheless, we present an estimation of the consequences of the counterpoise corrections on the above analysis.

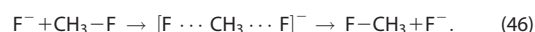
First, we point out that the inclusion of ghost orbitals is important only for the description of the monomers. Therefore, the entries of Table 9 with no reference to the non-interacting molecules, that is, $\delta(H_2$ (top), H_2 (stem)), $E_{int}^{H_2 \cdots H_2}$, $V_{xc}^{H_2 \cdots H_2}$, $V_{cl}^{H_2 \cdots H_2}$ remain unchanged. This means that the omission of DC substantially underestimates the first three mentioned values irrespective of BSSE corrections. The consideration of BSSE would make the deformation energies of the top and stem moieties slightly larger on account of the stabilization of these monomers.

Second, the use of ghost orbitals reduced 4×10^{-3} kcal/mol the electronic energy of the stem moiety, and 7×10^{-3} kcal/mol the corresponding value for the top monomer. Whilst

these quantities are not negligible for the formation energy of the complex, its contribution to the individual IQA components is anticipated to be small, since these correction is split into the interaction and net energies in an H_2 molecule. Furthermore, every CC Lagrangian data in Table 9, which used the monomers as reference values (apart from $\Delta V_{cl/intra}^{H-H}$) are larger in magnitude than 10^{-1} kcal/mol. Therefore, we expect that the consideration of BSSE does not substantially affect the discussed presented in this section.

Energy decomposition across the nucleophilic substitution between fluoromethane and the fluoride ion

The final illustration of the approach presented in this article is an examination of the S_N2 reaction



Bimolecular nucleophilic substitutions are fundamental in organic chemistry and represent a paradigm for the study of reactions between ions and molecules.

Table 10. Deformation and interaction energies in the formation of the $F^- \cdots CH_3F$ van der Waals cluster and the transition state $[F \cdots CH_3 \cdots F]^-$. The classical and exchange components of the IQA interaction energies are reported as well.

	$F^- + CH_3F \rightarrow F^- \cdots CH_3F$		$F^- \cdots CH_3F \rightarrow [F \cdots CH_3 \cdots F]^-$	
	HF	CC	HF	CC
$E_{def}^{CH_3F}$	0.021794	0.025974	0.126288	0.105100
$E_{def}^{F^-}$	0.015115	0.015946	0.043069	0.039397
$E_{int}^{F^-, CH_3F}$	-0.056629	-0.063518	-0.198566	-0.186666
$V_{cl}^{F^-, CH_3F}$	-0.032310	-0.030531	-0.082931	-0.053296
$V_{xc}^{F^-, CH_3F}$	-0.024320	-0.032987	-0.115637	-0.133371
$\Delta E_{int}^{F^-, CH_3F}$	-	-	-0.141937	-0.123148
$\Delta V_{cl}^{F^-, CH_3F}$	-	-	-0.050619	-0.022766
$\Delta V_{xc}^{F^-, CH_3F}$	-	-	-0.091318	-0.100384

Atomic units are used throughout.

Table 11. Atoms-in-molecules charges for CH₃F, the molecular cluster F⁻...CH₃F and the transition state [F...CH₃...F]⁻ involved in the bimolecular nucleophilic substitution F⁻+CH₃-F → F-CH₃+F⁻.

Atom	CH ₃ F		F ⁻ ...CH ₃ F		[F...CH ₃ ...F] ⁻	
	HF	CC	HF	CC	HF	CC
C	0.684	0.500	0.616	0.446	0.473	0.339
H	0.019	0.056	0.046	0.077	0.083	0.093
-F	-0.741	-0.668	-0.768	-0.703	-0.862	-0.808
F ⁻	—	—	-0.986	-0.975	-0.862	-0.808

The labels -F and F⁻ refer to the fluorine atom covalently bound to the carbon atom and to the fluoride ion, respectively. Atomic units are used throughout.

The energetic profile of this chemical reaction corresponds to a double well potential as shown in Figure 3. The whole process involves the formation and destruction of noncovalent and covalent bonds and therefore the IQA energy partition is particularly suitable to examine this process because it addresses both type of interactions on the same footing.^[11,12] In a similar fashion to the T-shaped H₂...H₂ van der Waals complex considered previously, it is necessary to consider DC to quantitatively account the energetic changes of the system in (i) the formation molecular cluster F⁻...CH₃F and most importantly in (ii) the formation of the transition state [F...CH₃...F]⁻.^[40,41] Indeed, as shown in Figure 3, the HF approximation underestimates by 1.1 kcal/mol the formation energy of the complex F⁻...CH₃F and overestimates by 4.4 kcal/mol the activation energy of the reaction as compared with the CCSD calculation. We use here the IQA energy partition to get further insights about these DC effects.

Likewise, in the T-shaped hydrogen dimer discussed before, the consideration of DC is accompanied by an increase in $|V_{xc}^{F^-,CH_3F}|$ along with a reduction in $|V_{cl}^{F^-,CH_3F}|$ in the formation of both the molecular cluster F⁻...CH₃F and the transition state [F...CH₃...F]⁻ as observed in Table 10 and Figure 4. The diminution of the classical contribution after taking into account DC is consistent with the fact that the QTAIM charges (Table 11) calculated with HF densities are larger in magnitude than those based on the CC Lagrangian for the three systems under study, CH₃F, F⁻...CH₃F and [F...CH₃...F]⁻. Additionally, the lack of DC causes larger changes in the charges of the CH₃ moiety, which are particularly important in the formation of the transition state,



with an associated change in energy which can be decomposed as

$$\begin{aligned} \Delta E &= E[F \cdots CH_3 \cdots F]^- - E[F^- \cdots CH_3 - F] \\ &= E_{intra}^{F^- \text{ in } [F \cdots CH_3 \cdots F]^-} + E_{intra}^{CH_3 F \text{ in } [F \cdots CH_3 \cdots F]^-} + E_{int}^{F^-, CH_3 F \text{ in } [F \cdots CH_3 \cdots F]^-} \\ &\quad - \left(E_{intra}^{F^- \text{ in } F^- \cdots CH_3 - F} + E_{intra}^{CH_3 F \text{ in } F^- \cdots CH_3 - F} + E_{int}^{F^-, CH_3 F \text{ in } F^- \cdots CH_3 - F} \right) \\ &= E_{def}^{F^-} + E_{def}^{CH_3 F} + \Delta E_{int}^{F^-, CH_3 F} \end{aligned} \quad (48)$$

wherein E_{def}^X is the deformation energy of $X = F^-$, CH₃F in eq. (47) and $\Delta E_{int}^{F^-, CH_3 F}$ is the change of the interaction

energy of these moieties after the process is carried out. Although the value of $|\Delta E_{int}^{F^-, CH_3 F}|$ is larger in the absence of DC due to its classical component $|\Delta V_{cl}^{F^-, CH_3 F}|$ as reported in Table 10, the value of $E_{def}^{CH_3 F}$ with the HF approximation is substantially larger than that obtained with the CC Lagrangian resulting in the too large activation barrier observed in Figure 3. Overall, this succinct analysis of the chemical reaction (46) by means of quantum chemical topology including the IQA energy partition illustrates how these techniques might aid in the understanding of DC effects in chemical reactivity.

Concluding Remarks


We present the inclusion of DC in the IQA energy partition by considering CC Lagrangian one- and two-electron matrices. As opposed to previous work, the approach put forward in this article is equivalent to a FCI energy splitting for two-electron systems and it is consistent with the calculation of CC molecular properties. The examination of representative chemical systems indicates that the consideration of the HF/CC transition densities might underemphasize the effects of DC in the IQA energy splitting. In addition, the analyses of the T-shaped hydrogen molecule dimer and the bimolecular substitution reaction involving F⁻ and CH₃F show that the inclusion of DC in the IQA approach might have important consequences, especially in the evaluation of the exchange-correlation component of $E_{int}^{A \cdots B}$, which is very relevant for the formation of van der Waals clusters driven by dispersion interactions and in the study of chemical reactivity. Altogether, we anticipate that the developments presented in this article will prove useful in the study of physicochemical phenomena like covalent bonding, molecular interactions, and reactivity wherein the role of DC is critical.

Acknowledgment

T. R.-R. expresses his gratitude to Magdalena Aguilar Araiza, Gladys Cortés Romero and David Vázquez Cuevas for technical support.

Keywords: Dynamical Correlation · Quantum Chemical Topology · Interacting Quantum Atoms · Coupled-Cluster Lagrangian Densities

How to cite this article: F. J., Holguín-Gallego, R., Chávez-Calvillo, M., García-Revilla, E., Francisco, Á. M., Pendás, T., Rocha-Rinza J. *Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1753–1765. DOI: 10.1002/jcc.24372

 Additional Supporting Information may be found in the online version of this article.

- [1] P.L.A. Popelier, In *Intermolecular forces and clusters I, Vol. 115 of Structure and bonding*; D. J. Wales, Springer: Berlin Heidelberg, Ed.; **2005**; pp. 1–56.
- [2] P.L.A. Popelier, E.A.G. Brémond, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2542.
- [3] S.J. Grabowski, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2597.
- [4] R.F.W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.

- [5] Z. Badri, C. Foroutan-Nejad, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (in press). DOI:10.1039/C5CP05222J.
- [6] D. Ferro-Costas, R.A. Mosquera, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4816.
- [7] Y. Sugibayashi, S. Hayashi, W. Nakanishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 28879.
- [8] R.F.W. Bader, *Atoms in molecules: A quantum theory*, 1st ed.; Oxford University Press, Oxford, England, **1990**.
- [9] I. Mayer, A. Hamza, *Theory Chem. Acc.* **2001**, *105*, 360.
- [10] P. Salvador, M. Duran, I. Mayer, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 1153.
- [11] M.A. Blanco, Á. Martín Pendás, E. Francisco, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1096.
- [12] E. Francisco, Á. Martín Pendás, M. Blanco, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 90.
- [13] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2nd ed.; Academic Press Limited: London, **1992**.
- [14] R. Mcweeny, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 335.
- [15] Á. Martín Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12864.
- [16] Á. Martín Pendás, E. Francisco, M. Blanco, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *437*, 287.
- [17] M. García-Revilla, E. Francisco, A. Costales, Á. Martín Pendás, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1237.
- [18] M. García-Revilla, P.L.A. Popelier, E. Francisco, Á. Martín Pendás, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 1704.
- [19] J.M. Guevara-Vela, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, J. Hernández-Trujillo, O. Christiansen, E. Francisco, A. Martín Pendás, T. Rocha-Rinza, *Chem. Eur. J.* **2013**, *14*, 14304.
- [20] A. Martín Pendás, M.A. Blanco, E. Francisco, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184112.
- [21] Á. Martín Pendás, E. Francisco, M.A. Blanco, C. Gatti, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9362.
- [22] M. A. García-Revilla, E. Francisco, A. Martín Pendás, J. M. Recio, M. Bartolomei, M. I. Hernández, J. Campos-Martínez, E. Carmona-Novillo, R. Hernández-Lamonedá, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 2179.
- [23] S. F. Vyboishchikov, P. Salvador, M. Duran, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 244110.
- [24] V. Tognetti, L. Joubert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14539.
- [25] R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, E. Francisco, Á. Martín Pendás, T. Rocha-Rinza, *Comput. Theory Chem.* **2015**, *1053*, 90.
- [26] H. Koch, H.J.A. Jensen, P. Jørgensen, T. Helgaker, G.E. Scuseria, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 4924.
- [27] T.J. Lee, P.R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, *23*, 199.
- [28] T.J. Lee, J.E. Rice, G.E. Scuseria, H.F. Schaefer, *Chim. Acta* **1989**, *75*, 81.
- [29] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic Structure theory*, 1st ed.; Wiley: Sussex, England, **2000**.
- [30] F.L. Hirshfeld, *Theory Chim. Acta* **1977**, *44*, 129.
- [31] L. Li, R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 1704.
- [32] J.F. Rico, R. López, G. Ramírez, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4213.
- [33] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547.
- [34] A.C. Scheiner, G.E. Scuseria, J.E. Rice, T.J. Lee, H.F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5361.
- [35] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [36] H.-J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs, available at: <http://www.molpro.net> (accessed on July 1, 2014).
- [37] C. Hampel, K. Peterson, H.J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 1.
- [38] M.J.O. Degan, P.J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 321.
- [39] X. Fradera, M.A. Austen, R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.
- [40] J.M. Gonzales, C. Pak, R.S. Cox, W.D. Allen, H.F. Schaefer, III, A.G. Császár, G. Tarczay, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2173.
- [41] Z. Shi, R.J. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6789.

Received: 10 November 2015
 Revised: 25 February 2016
 Accepted: 27 February 2016
 Published online on 30 May 2016

Bibliografía

- [1] P. L. A. Popelier in *Intermolecular forces and clusters I*, Vol. 115 of *Structure and bonding*, D. J. Wales (Ed.), Springer Berlin Heidelberg, **2005**, chapter Quantum chemical topology: on bonds and potentials, pp. 1–56.
- [2] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics 2nd ed.*, Academic Press Limited, London, **1992**.
- [3] R. Mcweeny, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 335–370.
- [4] B. Waerder, S. Steinhauer, J. Bader, B. Neumann, H.-G. Stammler, Y. V. Vishnevskiy, B. Hoge, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13347–13358.
- [5] C. Foroutan-Nejad, Z. Badri, R. Marek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 30670–30679.
- [6] D. Tiana, E. Francisco, M. A. Blanco, P. Macchi, A. Sironi, Á. Martín Pendás, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1064–1074.
- [7] D. Tiana, E. Francisco, M. A. Blanco, P. Macchi, A. Sironi, Á. Martín Pendás, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5068–5077.
- [8] D. Tiana, E. Francisco, P. Macchi, A. Sironi, Á. Martín Pendás, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2153–2160, PMID: 25662566.

-
- [9] Z. Badri, C. Foroutan-Nejad, J. Kozelka, R. Marek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 26183–26190.
- [10] M. García-Revilla, P. L. A. Popelier, E. Francisco, Á. Martín Pendás, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 1704–1711.
- [11] J. M. Guevara-Vela, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, J. Hernández-Trujillo, O. Christiansen, E. Francisco, Á. Martín Pendás, T. Rocha-Rinza, *Chem. Eur. J.* **2013**, 14304–14315.
- [12] Á. Martín Pendás, M. A. Blanco, E. Francisco, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184112–20.
- [13] Á. Martín Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco, C. Gatti, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9362–9371.
- [14] J. M. Guevara-Vela, E. Romero-Montalvo, V. A. Mora Gomez, R. Chavez-Calvillo, M. Garcia-Revilla, E. Francisco, Á. Martín Pendás, T. Rocha-Rinza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 19557–19566.
- [15] E. Romero-Montalvo, J. M. Guevara-Vela, W. E. Vallejo Narvaez, A. Costales, Á. Martín Pendás, M. Hernandez-Rodriguez, T. Rocha-Rinza, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3516–3519.
- [16] D. Ferro-Costas, Á. Martín Pendás, L. Gonzalez, R. A. Mosquera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9249–9258.
- [17] D. Ferro-Costas, E. Francisco, Á. Martín Pendás, R. A. Mosquera, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 2666–2671.
- [18] J. Jara-Cortés, J. M. Guevara-Vela, Á. Martín Pendás, J. Hernández-Trujillo, *J. Comput. Chem.* **2017**, *38*, 957–970.
- [19] Á. Martín Pendás, M. A. Blanco, E. Francisco, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 98–109.

- [20] J. Dillen, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 2143–2153.
- [21] F. Cortes-Guzman, G. Cuevas, Á. Martín Pendás, J. Hernandez-Trujillo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19021–19029.
- [22] M. A. Blanco, Á. Martín Pendás, E. Francisco, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1096–1109.
- [23] E. Francisco, Á. Martín Pendás, M. Blanco, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 90–102.
- [24] Á. Martín Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12864–12869.
- [25] Á. Martín Pendás, E. Francisco, M. Blanco, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *437*, 287–292.
- [26] M. García-Revilla, E. Francisco, A. Costales, Á. Martín Pendás, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1237–1250.
- [27] R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, E. Francisco, Á. Martín Pendás, T. Rocha-Rinza, *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1053*, 90–95.
- [28] D. Jayatilaka, T. J. Lee, *JCP* **1993**, *98*, 9734–9747.
- [29] T. J. Lee, P. R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, *36*, 199–207.
- [30] T. J. Lee, M. Head-Gordon, A. P. Rendell, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 402 – 408.
- [31] K. A. Peterson, B. C. Shepler, J. M. Singleton, *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 1139–1155.
- [32] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic Structure theory 1st ed.*, John Wiley & Sons, Sussex, England, **2000**.
- [33] I. N. Levine, *Quantum Chemistry 7th ed.*, Pearson, U.S.A., **2013**.

- [34] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry 2nd ed.*, John Wiley & Sons, West Sussex, England, **2007**.
- [35] H. Koch, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3333–3344.
- [36] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, *MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs*, see <http://www.molpro.net> (visto el 1 de julio de 2014).
- [37] E. Francisco, Á. Martín Pendás, *IMOLINT (no publicado)*.
- [38] Á. Martín Pendás, E. Francisco, *PROMOLDEN A QTAIM/IQA code (no publicado)*.
- [39] F. J. Holguín-Gallego, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, E. Francisco, Á. Martín Pendás, T. Rocha-Rinza, *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1753–1765.
- [40] I. Ruiz, E. Matito, F. J. Holguín-Gallego, E. Francisco, Á. Martín Pendás, T. Rocha-Rinza, *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 209.
- [41] F. J. Holguín-Gallego, E. Matito, T. Rocha-Rinza, en preparación.
- [42] C. Gray, K. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids: I: Fundamentals*, of *International Series of Monographs on Chemistry*, OUP Oxford, **1984**.
- [43] R. Nelson, D. Lide, A. Maryott, *Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase*, of *NSRDS-NBS*, U.S. National Bureau of Standards, **1967**.
- [44] J. M. Gonzales, C. Pak, R. S. Cox, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, A. G. Császár, G. Tarczay, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2173–2192.
- [45] Z. Shi, R. J. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6789–6796.