

CI truncado: DCI

Full CI es, en la práctica, inaplicable, a menos que se trate de sistemas pequeños. Por sistemas pequeños entendemos pocas configuraciones. Por lo tanto, debemos truncar el desarrollo **FCI** y hacer lo que llamamos *CI truncado*.

Por ejemplo, si incluimos en el desarrollo las excitaciones *simples* y *dobles* nuestro desarrollo truncado se identifica como *SDCI*.

$$|SDCI\rangle = \{|\psi_0\rangle, [S], [D]\}$$

En particular vemos el procedimiento para el caso *DCI*.

$$|\Phi_{DCI}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle$$

Para obtener los coeficientes del desarrollo y la energía de correlación hay que resolver las ecuaciones DCI correspondientes:

$$(\mathcal{H} - E_0) \left(|\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \right) = E_{\text{corr}} \left(|\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \right)$$

Multiplicando m.am. por $|\psi_0\rangle$ y $|\psi_{ab}^{rs}\rangle$

Se obtienen las ecuaciones:

$$\sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle = E_{\text{corr}}$$

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle = c_{ab}^{rs} E_{\text{corr}}$$

Estas ecuaciones permiten obtener la energía de correlación, definamos las siguientes matrices:

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{B})_{rasb} &= \langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle \\
 (\mathbf{D})_{rasb, tcud} &= \langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \\
 (\mathbf{c})_{rasb} &= c_{ab}^{rs}
 \end{aligned}$$

Las ecuaciones de correlación se re-escriben:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{B}^\dagger \mathbf{c} &= E_{\text{corr}} \\
 \mathbf{B} + \mathbf{Dc} &= \mathbf{c} E_{\text{corr}}
 \end{aligned}$$

y corresponden a la siguiente ecuación matricial:

$$\begin{pmatrix} 0 & \mathbf{B}^\dagger \\ \mathbf{B} & \mathbf{D} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = E_{\text{corr}} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}$$

La energía de correlación DCI es el autovalor más bajo de la matriz DCI:

$$\begin{pmatrix} 0 & \mathbf{B}^\dagger \\ \mathbf{B} & \mathbf{D} \end{pmatrix}$$

La matriz de los coeficientes es, entonces

$$\mathbf{c} = -(\mathbf{D} - \mathbf{1}E_{\text{corr}})^{-1} \mathbf{B}$$

y por lo tanto la Energía de Correlación DCI:

$$E_{\text{corr}} = -\mathbf{B}^\dagger (\mathbf{D} - \mathbf{1}E_{\text{corr}})^{-1} \mathbf{B}$$

Vemos que esta última ecuación se debe resolver en forma iterativa:

- 1- Para ello, y dado que la energía de correlación es pequeña respecto de los elementos diagonales de la matriz de excitaciones dobles, se propone

eliminar E_{corr} en el denominador. Por lo tanto, el primer paso de la iteración es:

$$E'_{corr} = -\mathbf{B}^\dagger \mathbf{D}^{-1} \mathbf{B}$$

y se procede a evaluar E''_{corr} ,

- 2- En general la matriz $\mathbf{D}$ es demasiado grande y por lo tanto, encontrar su inversa significa problemas numéricos importantes. Una buena aproximación consiste en considerar únicamente sus elementos diagonales. Son elementos de 4 coeficientes:

$$(\mathbf{D}^{-1})_{rsab, tcud} = \frac{\delta_{ac} \delta_{bd} \delta_{rt} \delta_{su}}{\langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle}$$

y por lo tanto la energía de correlación **DCI** es:

$$E_{corr} \cong - \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} E_{corr} \binom{rs}{ab}$$

$E_{corr} \binom{rs}{ab}$ es la contribución de la excitación doble ψ_{ab}^{rs} a la energía de correlación **DCI**, y es útil para saber cuáles son las configuraciones doblemente excitadas que más contribuyen.

EJEMPLOS

Table 4.2 The correlation energy (a.u.) of H_2 at $R = 1.4$ a.u. in a variety of basis sets

Basis set	DCI	SDCI	Contribution of singles
STO-3G	-0.02056	-0.02056	0
4-31G	-0.02487	-0.02494	-0.00007
6-31G**	-0.03373	-0.03387	-0.00014
(10s, 5p, 1d) ^a	-0.03954	-0.03969	-0.00015
Exact ^b		-0.0409	

^b Valor exacto provisto por Kolos y Wolniewicz.

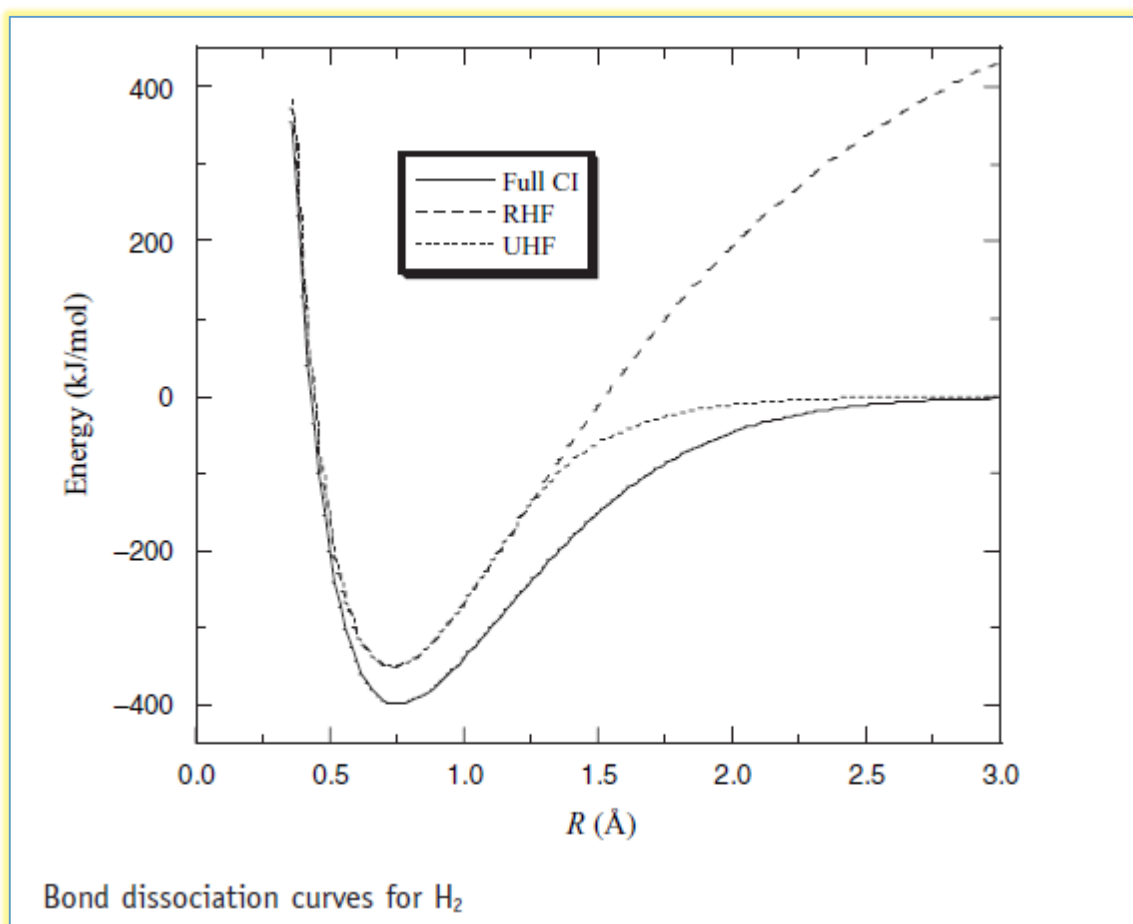


Table 4.3 Equilibrium bond length (a.u.) of H₂

Basis set	SCF	Full CI
STO-3G	1.346	1.389
4-31G	1.380	1.410
6-31G**	1.385	1.396
Exact ^a	1.401	

^a W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* 49: 404 (1968).

Table 4.6 Correlation energy (a.u.) of H₂O at the experimental geometry calculated with the 39-STO basis described in the text^a

	E_{corr}
DCI	-0.2740
SDCI	-0.2756
Estimated full CI	-0.296 ± 0.001
Exact	-0.37

^a B. J. Rosenberg and I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* 63: 2162 (1975).

Table 4.8 Lowest ionization potential (a.u.) of water obtained using Koopmans' theorem and by performing SDCI calculations both on H_2O and H_2O^+ (The 39-STO basis described in the text was used)^a

	Lowest IP of H_2O
Koopmans'	0.507
SDCI	0.452
Experiment	0.463

^a B. J. Rosenberg and I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* 63: 2162 (1975).

Table 4.9 Ionization potentials (a.u.) of N_2 obtained using Koopmans' theorem and by performing a SDCI calculation on both N_2 and N_2^+ (A large basis consisting of 6s, 4p, 3d, 2f Slater-type orbitals was used)^a

Orbital	Koopmans'	SDCI	Experiment
$3\sigma_g$	0.635	0.580	0.573
$1\pi_u$	0.615	0.610	0.624

^a W. C. Ermler and A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* 73: 2297 (1980)

Table 4.11 SCF and SDCI dipole moments (a.u.) of H₂O at the experimental geometry calculated using the 39-STO basis discussed in the text^a

	Dipole moment
SCF	0.785
SDCI	0.755
Experiment	0.728

^a B. J. Rosenberg and I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* **63**: 2162 (1975).

Table 4.4 The number of possible symmetry- and spin-adapted configurations for BeH₂ at various excitation levels of CI^a

Basis	Excitation levels			
	SDCI (≤ 2)	SDTCI (≤ 3)	SDTQCI (≤ 4)	Full CI
Minimal	20	36	56	65
Double zeta	146	728	2173	4544

^a K. Hsu, R. P. Hosteny, and I. Shavitt, unpublished results.

full CI calculation for the Ne atom in a [5s4p3d] basis set

$$\Psi_{CI} = a_0 \Phi_{HF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \dots = \sum_{i=0} a_i \Phi_i$$

Table 4.2 Weights of excited configurations for the neon atom

Excitation level	Weight
0	9.6×10^{-1}
1	9.8×10^{-4}
2	3.4×10^{-2}
3	3.7×10^{-4}
4	4.5×10^{-4}
5	1.9×10^{-5}
6	1.7×10^{-6}
7	1.4×10^{-7}
8	1.1×10^{-9}

CONSIDERACIONES A TENER EN CUENTA:

- 1- **CIS** no provee mejoras respecto al estado de *Hartree-Fock* ya que no se mezcla con las excitaciones simples por *Brioullin*. En cambio, sí introduce mejoras en los estados excitados, es decir en los otros autoestados de la ecuación CIS.
- 2- **CID** es la primera aproximación truncada que mejora el estado de Hartree.Fock.
- 3- **CISD** significa poco esfuerzo computacional respecto de CID. Si bien, nuevamente, las excitaciones simples no se mezclan con el estado HF, influyen en la obtención de los pesos de las excitaciones dobles. En cuanto a tamaño de cálculo escala como M^6 , donde M es el número de funciones de base.
- 4- El siguiente escalón son las excitaciones triples. **CISDT** escala como M^8 .
- 5- **CISDTQ** en general da resultados sumamente similares a FCI, y escala como M^{10} .
- 6- El único **CI** truncado aplicable a moléculas de tamaño mediano es **CISD**.

CONSISTENCIA DE TAMAÑO Y EXTENSIVIDAD en el desarrollo CI. (size consistency and size extensive)

TAMAÑO y EXTENSIVIDAD son conceptos que a menudo se confunden: CONSISTENCIA DE TAMAÑO se aplica a sistemas que están lo suficientemente lejos como para interactuar entre sí, por ejemplo 2 moléculas de H_2 a 100 Å de distancia no interactúan y por lo tanto la energía del sistema es necesariamente la suma de sus energías, es decir 2 veces la energía de una molécula de H_2 .

En cambio, CONSISTENCIA EN EXTENSIVIDAD se aplica a cómo escala la energía con el número de partículas cuando las mismas interactúan. Por ejemplo, 2 moléculas de H_2 a 5 Å de distancia interactúan.

-La falta de extensividad es el motivo por el cual, por ejemplo, CISD recupera menos y menos correlación a medida que los sistemas son más grandes.

-Veamos otro ejemplo: el de la polarizabilidad, propiedad molecular electrónica.

Supongamos un campo eléctrico externo E

Definimos momento dipolar, μ y polarizabilidad α

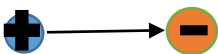
$$\mu = - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial E} \right| H(E) | \Psi \rangle ;$$

$$\alpha = - \left\langle \frac{\partial^2 \Psi}{\partial E^2} \right| H(E) | \Psi \rangle = -2 \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial E} \right| r | \Psi \rangle$$

$$\alpha = -2 \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \Psi_{HF} | r | \Psi_i \rangle|^2}{E_0 - E_i}$$

(Ψ es la función de onda del estado sin perturbar, por ejemplo, la función de onda del estado fundamental de HF: Ψ_{HF})

El campo externo “polariza” la nube electrónica e induce un momento de dipolo.



$$\mu_{ind\beta} = \alpha_{\beta\gamma} E_{\gamma} \quad \beta, \gamma = x, y, z$$

Número de moléculas de LiH	$\alpha_{xx} (\omega=0)$ (au)		$\alpha_{xx} (\omega=0.1)$ (au)	
	CCSD (2da derivada)	CCSD(EOM)	CCSD(2da derivada)	CCSD(EOM)
1	24.31	24.37	63.43	63.63
2	48.47	48.73	126.38	127.27
3	72.49	73.08	188.84	190.85
4	96.37	96.42	250.82	254.39
5	120.10	121.75	312.32	317.90

CCSD (*coupled clusters* simples y dobles) respeta la **extensividad**.

- CONSISTENCIA DE TAMAÑO

Supongamos un conjunto de sistemas no interactuantes.

¿Cuál es la energía del conjunto?

Evidentemente la energía del conjunto es la suma algebraica de las energías de cada uno de los sistemas, ya que no interactúan entre sí. Es un requerimiento FÍSICO.

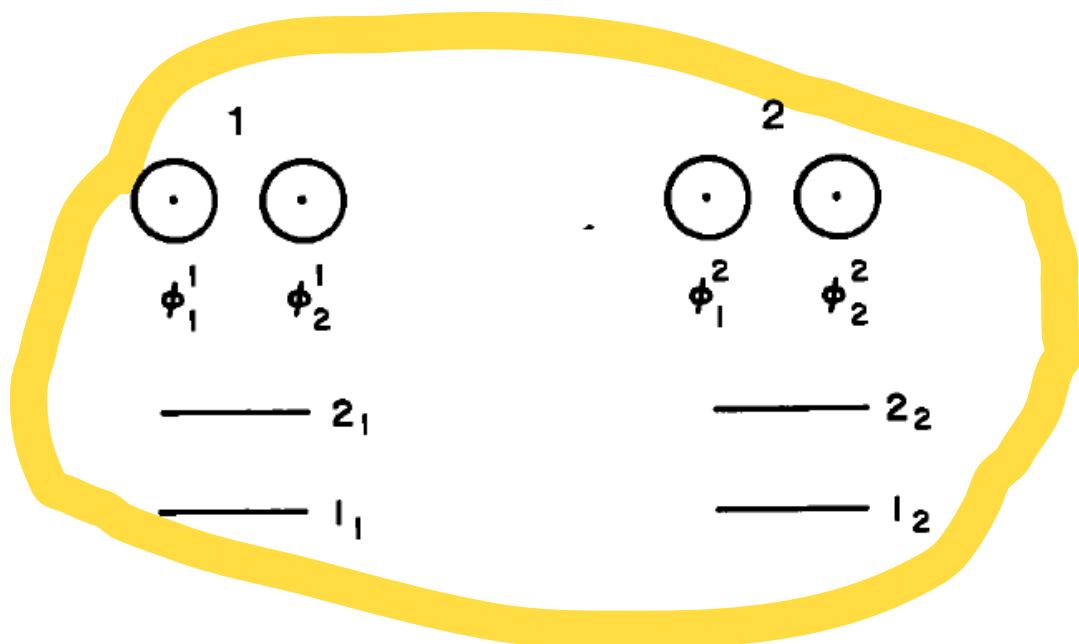
Sucede esto en HF?, FCI, CI truncado?

HF:

Sean 2 moléculas de H₂ separadas no interactuantes, cuál es su energía?

El estado de HF es:

$$|\Psi_0\rangle = |1_1 \bar{1}_1 1_2 \bar{1}_2\rangle$$



todas las integrales bielectrónicas, que involucran electrones en monómeros diferentes, son nulas, porque las moléculas no interactúan entre sí. Por ejemplo

$(1_1 1_1 | 1_2 1_2)$ y por lo tanto la energía del sistema es:

$$^2E_0 = 2(2\varepsilon_1 - J_{11})$$

$$J_{11} = (1_1 1_1 | 1_1 1_1) = (1_2 1_2 | 1_2 1_2)$$

por lo tanto, CONSISTENTE DE

TAMAÑO, ya que la energía de una molécula de H_2 es $E_0 = 2\varepsilon_1 - J_{11}$.

FCI: por supuesto es consistente de tamaño, ya que es la autofunción exacta de la ecuación de Schrödinger.

CI Truncado

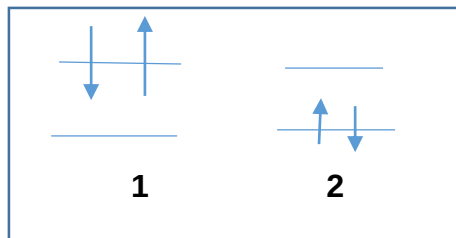
Tomemos el ejemplo **DCI**, para H_2 en base mínima que hemos visto en la clase previa:

Supongamos la configuración de 2 monómeros de H_2 no interactuantes,

- 1- no incluimos excitaciones simples porque es DCI.
- 2- Por lo tanto, la **excitación doble** significa que solo uno de los 2 monómeros puede estar doblemente excitado.
- 3- No pueden **estar doblemente excitados** ambos a la vez porque será una excitación cuádruple.
- 4- Por lo tanto, la **base de configuraciones** es: **estado de HF**; **excitación doble un monómero**, al que podemos llamar 1; **excitación doble del otro monómero** al que podemos llamar 2.

$$\begin{aligned}
 |\Phi_0\rangle &= |\Psi_0\rangle + c_1|2_1\bar{2}_11_2\bar{1}_2\rangle + c_2|1_1\bar{1}_12_2\bar{2}_2\rangle \\
 &= |\Psi_0\rangle + \sum_{i=1}^2 c_i|\Psi_{1_i\bar{1}_i}^{2_i\bar{2}_i}\rangle
 \end{aligned}$$

Por ejemplo, si el doblemente excitado es el monómero 1:



Los elementos de matriz no diagonales de la matriz de correlación son

$$\begin{aligned}
 \langle\Psi_0|\mathcal{H}|2_1\bar{2}_11_2\bar{1}_2\rangle &= \langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_{1_1\bar{1}_1}^{2_1\bar{2}_1}\rangle \\
 &= \langle 1_1\bar{1}_1|2_1\bar{2}_1\rangle = [1_12_1|\bar{1}_1\bar{2}_1] - [1_1\bar{2}_1|\bar{1}_12_1] \\
 &= (1_12_1|1_12_1) = (1_12_1|2_11_1) \\
 &= K_{12}
 \end{aligned}$$

el mismo resultado que vimos para $\langle\Psi_0|H|\Psi_{11}^{22}\rangle$.

Finalmente, los elementos diagonales son $\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$,
 $\langle \Psi_{1_1 \bar{1}_1}^{2_1 \bar{2}_1} | H | \Psi_{1_1 \bar{1}_1}^{2_1 \bar{2}_1} \rangle = 2\Delta$, $\langle \Psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2} | H | \Psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2} \rangle = 2\Delta$,

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta & 0 \\ K_{12} & 0 & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = {}^2E_{\text{corr}}(\text{DCI}) \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Las ecuaciones DCI para 2 monómeros no interactuantes son similares a las vistas en la clase previa:

$$\begin{aligned} K_{12}(c_1 + c_2) &= {}^2E_{\text{corr}}(\text{DCI}) \\ K_{12} + 2\Delta c_1 &= {}^2E_{\text{corr}}(\text{DCI})c_1 \\ K_{12} + 2\Delta c_2 &= {}^2E_{\text{corr}}(\text{DCI})c_2 \end{aligned}$$

y

$$c_1 = c_2 = \frac{K_{12}}{{}^2E_{\text{corr}}(\text{DCI}) - 2\Delta}$$

por lo tanto,

$${}^2E_{\text{corr}}(\text{DCI}) = \frac{2K_{12}^2}{{}^2E_{\text{corr}}(\text{DCI}) - 2\Delta}$$

$${}^2E_{\text{corr}}(\text{DCI}) = \Delta - (\Delta^2 + 2K_{12}^2)^{1/2}$$

NO ES 2 VECES LA ENERGÍA DE UN

MONÓMERO!!!

$${}^1E_{\text{corr}}(\text{DCI}) = {}^1E_{\text{corr}}(\text{exact}) = \Delta - (\Delta^2 + K_{12}^2)^{1/2}$$

DCI no es consistente de tamaño!!

y la falta de consistencia aumenta cuanto más monómeros incluimos en el sistema:

Generalización **H₂ DCI: N monómeros no interactuantes**

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i=1}^N c_i |\Psi_{1,1}^{2,i}\rangle$$

La ecuación de autovalores:

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} & K_{12} & \cdots & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta & 0 & \cdots & 0 \\ K_{12} & 0 & 2\Delta & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ K_{12} & 0 & 0 & \cdots & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = {}^N E_{\text{corr}}(\text{DCI}) \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

Corresponde a las soluciones análogas

$$c_i = c_1 = \frac{K_{12}}{{}^N E_{\text{corr}}(\text{DCI}) - 2\Delta}$$

$${}^N E_{\text{corr}}(\text{DCI}) = K_{12} \sum_{i=1}^N c_i = N K_{12} c_1$$

En forma sencilla se obtiene

$${}^N E_{\text{corr}}(\text{DCI}) = \Delta - (\Delta^2 + N K_{12}^2)^{1/2}$$

La última ecuación se compara con la energía exacta de N monómeros.

$${}^N E_{\text{corr}}(\text{exact}) = N {}^1 E_{\text{corr}}(\text{exact}) = N(\Delta - (\Delta^2 + K_{12}^2)^{1/2})$$

Que en el límite de $N \rightarrow \infty$ ${}^N E_{\text{corr}}(\text{DCI}) \sim -N^{1/2} K_{12}$,

Entonces, cuanto más monómeros más empeora el cálculo de la correlación y se llega al resultado absurdo:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{{}^N E_{\text{corr}}(\text{DCI})}{N} = 0$$

La corrección se obtiene agregando excitaciones cuádruples a **DCI**, **CIDQ** que conduce el resultado exacto con N=2

- Dado que el Hamiltoniano no depende del spin, es bueno utilizar configuraciones spin adaptadas, ya que permiten eliminar los elementos de matriz del Hamiltoniano entre configuraciones tienen diferente simetría de spin.
- Para ello es bueno saber generar todas las configuraciones spin adaptadas.
- Veámoslo utilizando formalismo de

2da Cuantificación:

Utilizando los operadores de creación y destrucción de electrones se pueden escribir todas las configuraciones. Por ejemplo, la que corresponde *al estado de HF*:

Determinante de HF,: | **CSF** > $\equiv$ CLOSED SHELL (capa cerrada): N electrones ocupan (N/2) orbitales moleculares doblemente ocupados

$$|\text{CSF}\rangle = \left(\prod_i a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger \right) |\text{vac}\rangle = \hat{A}_c^\dagger |\text{vac}\rangle$$

$i = 1, \dots, (N/2)$

CONFIGURACIONES TRIPLETE $\equiv$ N-2 electrones ocupan OM's doblemente ocupados

$$|\text{CSF}\rangle^{1,1} = \hat{Q}_{vw}^{1,1} \hat{A}_c^\dagger |\text{vac}\rangle = a_{v\alpha}^\dagger a_{w\alpha}^\dagger \left(\prod_i a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger \right) |\text{vac}\rangle$$

$$|\text{CSF}\rangle^{1,0} = \hat{Q}_{vw}^{1,0} \hat{A}_c^\dagger |\text{vac}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{v\alpha}^\dagger a_{w\beta}^\dagger + a_{v\beta}^\dagger a_{w\alpha}^\dagger) \left(\prod_i a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger \right) |\text{vac}\rangle$$

$$|\text{CSF}\rangle^{1,-1} = \hat{Q}_{vw}^{1,-1} \hat{A}_c^\dagger |\text{vac}\rangle = a_{v\beta}^\dagger a_{w\beta}^\dagger \left(\prod_i a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger \right) |\text{vac}\rangle$$

$$|CSF\rangle^{0,0} = \hat{Q}_{vw}^{0,0} \hat{A}_c^\dagger |vac\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{v\alpha}^\dagger a_{w\beta}^\dagger - a_{v\beta}^\dagger a_{w\alpha}^\dagger) \left(\prod_i a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger \right) |vac\rangle$$

Cada configuración spin adaptada, tiene un spin S y proyección de spin M , bien definida, escritas como aplicación de un operador $\mathbf{T}$ aplicado al estado vacío $|\mathbf{vac}\rangle$, en segunda cuantificación identificado con $\mathbf{S}$ y $\mathbf{M}$. Dado un estado de spin bien definido, se pueden hallar el resto de las configuraciones correspondientes a las $(2S+1)$ proyecciones, $M = -S, -S+1, \dots, S-1, S$:

$$\begin{aligned} [\hat{S}_\pm, \hat{T}^{S,M}] &= \sqrt{S(S+1) - M(M \pm 1)} \hat{T}^{S,M \pm 1} \\ [\hat{S}_z, \hat{T}^{S,M}] &= M \hat{T}^{S,M} \end{aligned}$$

$$\hat{T}^{S,M} |\mathbf{vac}\rangle = |\mathbf{CSF}\rangle^{S,M}$$

Ejemplo en operaciones con $\mathbf{S}_\mp$

$$\begin{aligned} \hat{S}_\pm \hat{T}^{S,M} |\mathbf{vac}\rangle &= \sqrt{S(S+1) - M(M \pm 1)} \hat{T}^{S,M \pm 1} |\mathbf{vac}\rangle \\ \hat{S}_z \hat{T}^{S,M} |\mathbf{vac}\rangle &= M \hat{T}^{S,M} |\mathbf{vac}\rangle \end{aligned}$$

$$\hat{S}^2 \hat{T}^{S,M} |\mathbf{vac}\rangle = [\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z (\hat{S}_z + 1)] \hat{T}^{S,M} |\mathbf{vac}\rangle = S(S+1) \hat{T}^{S,M} |\mathbf{vac}\rangle$$

Método Coupled Clusters

Ver sección **Método Coupled-Cluster (CC)** del archivo

MÉTODOS_PHF.pdf y el apunte **POST_HF**, ambos en la solapa **teóricas**