APÉNDICE 1

Apéndice 1. Contribuciones de tercer orden de la QDPT a la integral de salto efectiva, t_{ab}^{ef}.

Es posible analizar las contribuciones predominantes a tercer orden de la QDPT al Hamiltoniano efectivo. Llamemos $\Delta\hat{H}^{(3)}$ la corrección de tercer orden dada por:

$$\langle I|\Delta\hat{H}^{(3)}|J\rangle = \sum_{\alpha\notin S}\sum_{\beta\notin S}\frac{\langle I|\hat{H}|\alpha\rangle\langle\alpha|\hat{H}|\beta\rangle\langle\beta|\hat{H}|J\rangle}{\left(E_J^{(0)}-E_\alpha^{(0)}\right)\left(E_J^{(0)}-E_\beta^{(0)}\right)} - \sum_{\alpha\notin S}\sum_{K\in S}\frac{\langle I|H|\alpha\rangle\langle\alpha|H|K\rangle\langle K|H|J\rangle}{\left(E_J^{(0)}-E_\alpha^{(0)}\right)\left(E_K^{(0)}-E_\alpha^{(0)}\right)} \qquad [A.1]$$

Muchas de las contribuciones a estos dos términos son no ligadas y se cancelan. Vamos a analizar las contribuciones ligadas del segundo término de la ecuación [A.1] y especialmente aquellas que acoplan los determinantes iónicos y neutros del espacio modelo. Estas contribuciones involucran excitaciones que actúan de forma diferencial sobre los determinantes iónicos y neutros, y en especial son de gran efecto las excitaciones 1h+1p. En el segundo sumando se espera una gran contribución cuando $|I\rangle = |a\bar{a}\rangle = |K\rangle$ y $|J\rangle = |a\bar{b}\rangle$ o $|J\rangle = |b\bar{a}\rangle$:

$$\langle a\bar{a}|\Delta H^{(3)}|b\bar{a}\rangle = -\sum_{\alpha\notin S}\frac{\langle a\bar{a}|H|\alpha\rangle\langle\alpha|H|a\bar{a}\rangle\langle a\bar{a}|H|b\bar{a}\rangle}{\left(E_{a\bar{b}}^{(0)}-E_\alpha^{(0)}\right)\left(E_{a\bar{a}}^{(0)}-E_\alpha^{(0)}\right)} \qquad [A.2]$$

donde $E_{a\bar{a}}^{(0)}$ y $E_{a\bar{b}}^{(0)}$ son las energías de los determinantes VB iónicos y neutros respectivamente. Para el subconjunto $\{|\alpha\rangle\}$ de los determinantes 1h+1p que actúan sobre las formas iónicas se puede escribir:

$$\langle a\bar{a}|\Delta\hat{H}^{(3)}|b\bar{a}\rangle = -\sum_h^{occ}\sum_p^{vir}\frac{\langle h|\breve{J}_a-\breve{J}_b|p\rangle^2\, t_{ab}}{\left(U+\Delta E_{h\to p}\right)\left(\Delta E_{h\to p}\right)} \qquad [A.3]$$

donde $\breve{J}_a = \frac{1}{2}\left(\hat{J}_a - \hat{K}_a\right)$. Esta contribución hace disminuir la magnitud de t_{ab}. Si se hace la aproximación sobre las energías de excitación $h \to p$:

$$\Delta E_{h\to p} = \overline{\Delta E}_{h\to p} \qquad \forall\, h,p \qquad [A.4]$$

en la ecuación [A.3]:

$$\left\langle a\overline{a}\left|\Delta\hat{H}^{(3)}\right|b\overline{a}\right\rangle = -\frac{t_{ab}}{\Delta E_{h\to p}}\sum_{h}^{occ}\sum_{p}^{vir}\frac{\left\langle h\left|\breve{J}_a-\breve{J}_b\right|p\right\rangle^2}{\left(U+\Delta E_{h\to p}\right)} \quad \text{[A.5]}$$

Si se compara con la ecuación [4.71] del capítulo 4, la ecuación [A.5] se puede escribir como:

$$\left\langle a\overline{a}\left|\Delta\hat{H}^{(3)}\right|b\overline{a}\right\rangle = t_{ab}\left(\frac{\Delta U}{\overline{\Delta E}_{h\to p}}\right) \quad \text{[A.6]}$$

donde $\Delta U = U^{eff} - U$ es de signo negativo y representa el cambio de la autorepulsión debida al efecto de los determinantes 1h+1p definida en la ecuación [4.71] del capítulo 4. Así pues los determinantes 1h+1p disminuyen la amplitud de la interacción $\left\langle a\overline{a}\left|H^{eff}\right|b\overline{a}\right\rangle$. No obstante el elemento de matriz $\left\langle b\overline{a}\left|\hat{H}^{eff}\right|a\overline{a}\right\rangle$ no se verá afectado por tal efecto debido a que no existe ninguna contribución ligada relevante a:

$$\left\langle b\overline{a}\left|\Delta H^{(3)}\right|a\overline{a}\right\rangle = -\sum_{\alpha\notin S}\frac{\left\langle b\overline{a}\left|H\right|\alpha\right\rangle\left\langle \alpha\left|H\right|b\overline{a}\right\rangle\left\langle b\overline{a}\left|H\right|a\overline{a}\right\rangle}{\left(E_{a\overline{b}}^{(0)}-E_{\alpha}^{(0)}\right)\left(E_{a\overline{a}}^{(0)}-E_{\alpha}^{(0)}\right)} \quad \text{[A.7]}$$

La teoría de perturbaciones casi degeneradas nos conduce, si converge, al Hamiltoniano efectivo no hermítico de Bloch. Con lo expuesto se demuestra porqué los elementos del Hamiltoniano efectivo de Bloch cumplen la siguiente tendencia:

$$\left|\left\langle a\overline{a}\left|H_{Bloch}^{eff}\right|b\overline{a}\right\rangle\right| < \left|\left\langle b\overline{a}\left|H_{Bloch}^{eff}\right|a\overline{a}\right\rangle\right| \quad \text{[A.8]}$$

como se observó en los resultados numéricos del apartado 4.4.2.6 del capítulo 4.