



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.

Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

[Ir directamente al índice](#)

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .

[Anar directament a l'índex](#)

Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

FACULTAD DE CIENCIAS

"CORRELACION ELECTRONICA. ANALISIS DE
LOS METODOS DEL FUNCIONAL DENSIDAD
Y DEL FACTOR DE CORRELACION"

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE ALICANTE
N.º REGISTRO 785
FECHA 30-10-84 DONACION
ODU
SIGNATURA TESIS - 54

R. 785



MEMORIA

que, para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas, presenta

EMILIO SAN FABIAN MAROTO



Alicante, Octubre 1984



Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

FEDERICO MOSCARDO LLORENS, catedrático de
Química General de la Universidad de
Alicante, CERTIFICA QUE:

El trabajo objeto de la presente Memoria
ha sido realizado, bajo mi dirección,
por el Licenciado en Ciencias Químicas
D. EMILIO SAN FABIAN MAROTO y
constituye su tesis para optar al grado
de doctor.

y para que así conste, firma el presente
certificado en Alicante a cinco de octubre de
1984.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Deseo mostrar mi gratitud, en primer lugar, al Profesor Dr. D. Federico Moscardó Lloréns, por sus orientaciones, enseñanzas y críticas, así como por los medios puestos a mi alcance.

A Ramón Andarías Estevan por sus ánimos, y ayuda de todo tipo en la confección de este trabajo.

A Mari Carmen y Jesús que han soportado la elaboración, y han "ayudado" en la confección de esta memoria.

Y a todos aquellos que de una forma u otra han aportado ideas, críticas, o la esperanza de ver completado este trabajo.

Este estudio se ha podido llevar a cabo de una manera óptima gracias a la ayuda recibida de la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica a través del proyecto número 160/81.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



INTRODUCCION	1
<p style="text-align: center;">Universitat d'Alacant Universidad de Alicante</p>	
CAPITULO I CORRELACION ELECTRONICA	6
I.1 HUECO DE FERMI	10
I.2 HUECO DE COULOMB	10
I.3 CORRELACION A CORTO Y LARGO RANGO	12
CAPITULO II METODOS PARA INTRODUCIR LA CORRELACION ELECTRONICA .	14
II.1 INTERACCION DE CONFIGURACIONES COMPLETA	15
II.2 TEORIAS DE PARES Y PARES ACOPLADOS	24
II.2.1 APROXIMACION POR PARES DE ELECTRONES	
INDEPENDIENTES (IEPA).	24
II.2.2 APROXIMACIONES POR PARES ACOPLADOS (CCA).	28
II.3 METODOS PERTURBATIVOS	30
II.3.1 SERIE PERTURBATIVA DE RAYLEIGH - SCHRODINGER.	31
II.3.1.1 PARTICION DE MØLLER - PLESSET.	31
II.3.2 SERIE PERTURBATIVA DE BRUECKNER Y GOLDSTONE.	36
II.4 METODOS QUE INTRODUCEN UN FACTOR DE CORRELACION .	47

	Pag.
CAPITULO III	METODOS BASADOS EN EL HUECO DE CORRELACION 53
III.1	EL MODELO DEL GAS DE ELECTRONES 53
III.2	ECUACIONES PARA UN GAS DE ELECTRONES UNIFORME A ALTA DENSIDAD 56
III.3	ECUACIONES PARA UN GAS DE ELECTRONES UNIFORME A BAJA DENSIDAD. 68
III.4	ECUACIONES DE CARR - GORDON - KIM 69
III.5	ECUACION DE MA Y BRUECKNER 71
III.6	ECUACIONES DE GOMBAS 73
III.7	ECUACIONES DE LIE - CLEMENTI 73
III.8	METODO L.S.D. 75
III.9	ECUACIONES DE STOLL - PAVLIDOU - PREUSS 79
CAPITULO IV	METODO DEL HUECO DE CORRELACION 81
IV.1	FUNCION DE ONDA DE PARTIDA 82
IV.2	CONSIDERACIONES PARA LA OBTENCION DE β 84
IV.3	OBTENCION DE LA ENERGIA DE CORRELACION 88
IV.4	OBTENCION DE LA FUNCION $\Phi(\bar{r})$ 91
IV.5	REDUCCION DEL PROBLEMA A UNA INTEGRAL SIMPLE 97
IV.6	APROXIMACION DE COLLE Y SALVETTI 102



CAPITULO V	CALCULOS Y RESULTADOS	110
V.1	FUNCIONALES CON LOS QUE SE HAN EFECTUADO LOS CALCULOS	110
V.1.1	METODOS DEL FUNCIONAL DENSIDAD	110
V.1.1.1	Funcional De Carr-Gordon-Kim	110
V.1.1.2	Funcional De Ma Y Brueckner	111
V.1.1.3	Funcional De Gombas	112
V.1.1.4	Funcional De Lie-Clemeti	112
V.1.1.5	Funcional De Stoll-Pavlidov-Preuss	113
V.1.2	METODOS DEL FACTOR DE CORRELACION	114
V.2	SISTEMAS ANALIZADOS	116
V.3	METODO DE INTEGRACION	118
V.4	SISTEMAS CAPA CERRADA DE DOS ELECTRONES	122
V.4.1	Dependencia De La Ec Respecto A La Base Empleada	122
V.4.2	Ec Frente A La Carga Nuclear	124
V.4.3	Análisis Más Detallado De Los Resultados Del Modelo Del Factor De Correlación	125
V.5	SISTEMAS CON CUATRO ELECTRONES	135
V.5.1	Contribuciones Por Capas A La Ec Total	137
V.6	SISTEMAS ATOMICOS CAPA CERRADA CON DIEZ ELECTRONES	148
V.7	CALCULO DE LA ENERGIA DE CORRELACIÓN DE MOLECULAS SENCILLAS.	160



Pag.

V.7.1	Molécula LiH	160
V.7.2	Molécula BH	163
V.8	SISTEMAS ATOMICOS CAPA ABIERTA.	165
V.8.1	Serie Isoelectrónica Li - Ne[7+]	165
V.8.2	Serie Isoelectrónica B - NE[5+]	172
V.9	ESTUDIO COMPARATIVO DE SISTEMAS EN EL ESTADO FUNDAMENTAL Y EN EL PRIMER ESTADO EXCITADO.	177
V.9.1	Serie Isoelectrónica Del C, Estados P Triplete Y D Singulete.	177
V.9.2	Serie Isoelectrónica Del N, Estados S Cuádruplete Y D Doblete.	184
V.9.3	Serie Isoelectrónica Del O, Estados P Triplete Y D Singulete.	189
CAPITULO VI ANALISIS DINAMICO DE FUNCIONES CORRELADAS		194
VI.1	COEFICIENTE DE CORRELACION	194
VI.1.1	Funciones De Onda De Partícula Independiente	196
VI.2	COEFICIENTES DE CORRELACION PARA FUNCIONES DE ONDA CASI EXACTAS.	200
VI.2.1	FUNCION CAPA CERRADA DE ROOTHAAN Y WEISS	202



Pag.

VI.2.2	FUNCION CAPA ABIERTA DE Roothaan y Weiss	211
VI.2.3	FUNCION DE PRITCHARD	218
VI.2.4	FUNCIONES DE CARLTON	223
VI.3	FUNCION CAPA CERRADA DE COLLE Y SALVETTI	228
VI.3.1	Comportamiento Frente A Q	229
VI.4	FUNCION CAPA ABIERTA DE COLLE Y SALVETTI	235

APENDICE A	CONDICIONES DE CUSPIDE	241
------------	----------------------------------	-----

APENDICE B	DESARROLLOS EN LA ECUACION DE COLLE Y SALVETTI	252
------------	----------------------------------------------------------	-----

B.1	DESARROLLO EN SERIE DE TAYLOR DE $\int \frac{\exp(-\beta^2 r^2)}{r} F(\bar{r}, \bar{R}) d\bar{r}$	252
B.2	OBTENCION DE $G(\beta, W)$	255

APENDICE C	MATRIZ DE DENSIDAD DE SEGUNDO ORDEN Y SU LAPLACIANO	
------------	-----------------------------------------------------	--

C.1	MATRIZ DE DENSIDAD DE SEGUNDO ORDEN PARA FUNCIONES DE ONDA MONODETERMINANTALES.	259
C.2	VALOR DEL LAPLACIANO EN r DE $P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}_1', \bar{r}_2')$	260



APENDICE D	PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS	262
	CONCLUSIONES	284
	BIBLIOGRAFIA	289

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INTRODUCCION

Con la espectacular mejora experimentada, en los últimos años, por la metodología de que dispone la Química Cuántica para obtener funciones de onda y/o valores de expectación de observables, nadie ignora la creciente importancia que ha adquirido la evaluación de la correlación electrónica (C.E.) en átomos y moléculas. De hecho, una ojeada a la literatura especializada, muestra la profusión con que se aplican técnicas de Interacción de configuraciones (I.C.) o perturbativas al tratamiento, cada vez más sistemático, de problemas químicos (algunos programas del mercado científico ya los incorporan para su uso, como si se tratase de auténticas cajas negras, ver p.e. el paquete Gaussian 80 [1] entre otros).

Son muchas las propiedades que, por tener asociados valores energéticos que son pequeños porcentajes de la energía total del sistema en cuestión, requieren una buena estimación de la correlación electrónica. Consideremos como ejemplo que la afinidad electrónica del oxígeno, obtenida por

cálculos Hartree-Fock (H.F.) es de -0.54 eV. [2], mientras que la introducción de la correlación electrónica por una técnica M.E.T. da el valor de 1.24 eV [3], siendo el resultado experimental 1.465 eV. [4]. Podemos ver que para este problema su consideración es crucial, no sólo cuantitativa, sino cualitativamente. Esta situación se repite muy frecuentemente al estudiar propiedades tales como espectros, procesos de excitación y fotoionización, cálculos de superficies de energía potencial, con la consiguiente obtención de distancias de equilibrio, constantes de fuerza y energías de disociación; así mismo es importante para el estudio de polarizabilidades y susceptibilidades.

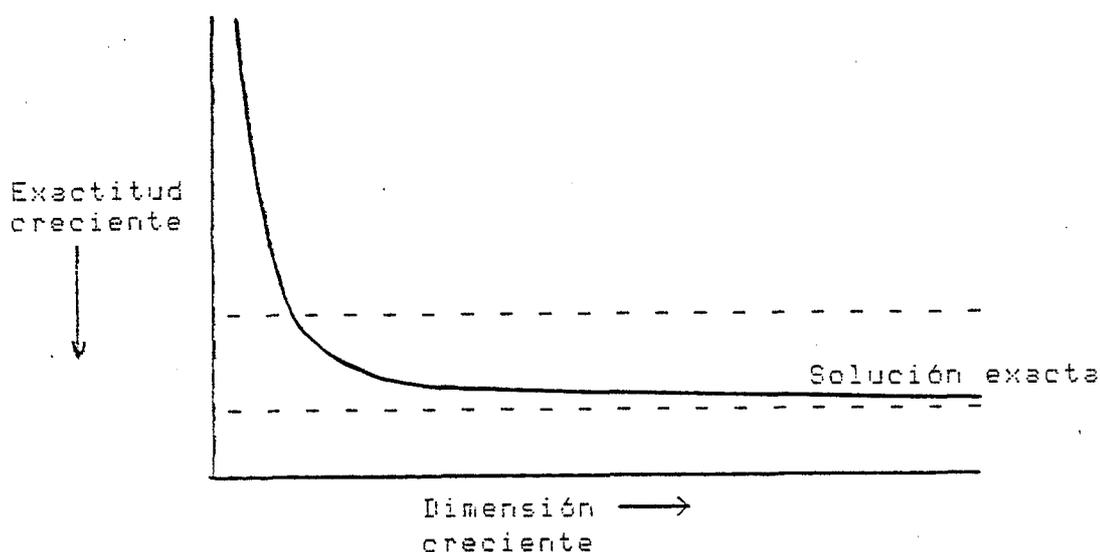
Todo lo dicho y el inconveniente de no conocer de antemano la importancia de la Energía de correlación (E_c) en un problema específico, salvo que los datos experimentales aporten información sobre ella, hace que, a pesar de representar un mínimo porcentaje de la energía total de un sistema ($\approx 1\%$), su cálculo sea preciso en multitud de ocasiones.

Como es bien conocido, la forma tradicional y prácticamente exclusiva de introducir la correlación por los Químicos Cuánticos, consiste en representar el problema en un espacio configuracional, proyectando las correcciones energéticas en dicho espacio (esto es común a los métodos C.I. y perturbativos).

INTRODUCCION

Pag. I-3

Si quisieramos representar el grado de mejora de la función de onda frente a las dimensiones del espacio configuracional, se obtendría una figura que, cualitativamente, sería del tipo:



Esta es una típica figura que, de forma cualitativa, pretende dar idea del proceso de optimización de la función de onda para cualquier sistema atómico o molecular. En ella se aprecian dos zonas claramente diferenciadas y caracterizadas por poseer, la primera una elevada pendiente, y por ser la segunda de una tendencia asintótica muy lenta a la solución exacta. Este hecho, que es bien conocido por parte de todos los investigadores en química cuántica, nos dice que recurriendo a un número limitado de configuraciones se puede introducir un porcentaje elevado de correlación electrónica (cantidad que en muchos casos viene a estar alrededor del 50% de su valor), pero que el esfuerzo resulta desproporcionadamente enorme si se pretende recuperar el

resto de la correlación. En el capítulo segundo expondremos en líneas generales las características más esenciales de estos procedimientos, señalando sus ventajas e inconvenientes, con el fin de proporcionar criterios a efectos comparativos, frente a otras alternativas.

Nosotros estamos interesados desde hace tiempo, en una estrategia de trabajo en la cual la correlación electrónica y las características configuracionales de la función de onda (conocidas también como contribuciones de largo rango), sean introducidas separadamente. La ventaja de tal procedimiento es que el cálculo de la práctica totalidad de la E_c puede abordarse por métodos asequibles.

La necesidad de poseer más información sobre las posibilidades de este enfoque en su aplicación al estudio de átomos y moléculas, ha motivado el presente trabajo, en el que analizamos la práctica totalidad de la metodología que tiene como finalidad el cálculo de la E_c de corto rango. En los capítulos tercero y cuarto se presentan dichos métodos. Los resultados de los cálculos efectuados con ellos se exponen y discuten en el capítulo quinto.

El enfoque adoptado en todos estos métodos es básicamente energético, por lo que, con idea de complementar la información que proporcionan, y analizar más profundamente sus posibilidades nos ha parecido bien concluir con un análisis de las funciones de onda correlacionadas, asunto al



INTRODUCCION

que dedicamos el sexto capítulo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO I CORRELACION ELECTRONICA

La introducción del concepto de correlación en el estudio de sistemas atómicos y moleculares, ha ido acompañado históricamente de cierto confucionismo y a pesar de que la idea de correlación, como la influencia mutua entre un par de electrones que tiene como efecto alterar su dinámica respecto a la que tendrían si dicha interacción no existiese, parece sencilla. Esta situación está motivada por el hecho de que, tradicionalmente, se ha definido la C.E. en términos energéticos, a través del concepto de energía de correlación y éste no es precisamente el criterio más afortunado.

Pines [5] la define como la diferencia entre la energía en la aproximación Hartree-Fock (H.F.) y la calculada usando una mejor aproximación. En esta definición, ni se concreta el tipo de función H.F., ni por supuesto la 'mejor aproximación'. Lowdin [6], define la energía de correlación, para un cierto estado, respecto a un Hamiltoniano (H) especificado, como la diferencia entre el autovalor exacto del H y su valor esperado en la aproximación H.F., para el

estado en cuestión. De nuevo esta formulación, aunque en menos grado que la anterior, sigue siendo ambigua desde el momento en que existen diversos tipos de cálculo con funciones H.F.,

Llamamos así a la definición, llamada por McWeeny 'energética' [7], y ya propuesta por Wisner [8], según la cual, la E_c es la diferencia de energía entre la energía exacta no relativista y la proporcionada por un modelo de partículas independientes (M.P.I.), en que la correlación esté ausente por definición, y considerando los núcleos fijos:

$$E_c = E_{\text{exact no rel.}} - E_{\text{M.P.I.}} \quad (1.1)$$

Esta definición es la usualmente empleada por la mayoría de los autores, adjetivando dicha E_c según la aproximación de cálculo empleado, así por ejemplo, si se emplea una función de onda multiconfiguracional tendremos $E_c(\text{MC})$, o si se emplea como función el determinante de Slater construido con los orbitales naturales principales (Ψ_{PNO}), será la $E_c(\text{PNO})$. Generalmente, si el modelo de partículas independientes empleado es el R.H.F., no se especifica y queda referida al resultado R.H.F. límite. A esta E_c es a la que denominaremos E_c 'exacta'.

A pesar de haber acotado más la definición de E_c , sigue resultando insuficiente, ya que en ocasiones el modelo R.H.F. está abiertamente incapacitado para reproducir, ni aún a nivel cualitativo, la estructura electrónica del átomo o molécula. Además, en la práctica, con esta definición energética nunca resulta posible excluir de forma completa otro tipo de efectos tales como los de bases, que no deben ser adscritos al concepto de correlación.

Existe otra definición 'dinámica', más interesante desde un punto de vista modelístico, según la cual se define la correlación en función de la probabilidad de encontrar dos electrones simultáneamente en dos puntos cercanos del espacio. Esta probabilidad se ve influida por la repulsión coulombiana y por tanto, su comparación con la que correspondería al sistema si no existiese interacción proporciona información sobre la correlación electrónica. El propio carácter errático que lleva implícito el concepto de correlación hace apropiada la definición precedente dada su naturaleza probabilística. Esta definición sugiere la idea de 'hueco de correlación', introducido por Wisner ya en 1934 [8].

Considerando que $P_1(\bar{r}_1)$ es la probabilidad de encontrar un electrón en el punto r_1 y $P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$ la de que dos electrones cualesquiera estén en los puntos \bar{r}_1 y \bar{r}_2 , entonces $P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2)/P_1(\bar{r}_2)$ será la probabilidad de que un electrón esté en r_1 cuando se sabe que otro se encuentra en

\bar{r}_2 . (El spin juega un papel importante en esta definición).

Cuando \bar{r}_1 y \bar{r}_2 están próximos, debido a la repulsión electrónica, es de esperar que dicho valor sea menor que $P_1(\bar{r}_1)$. Se puede describir el 'hueco de correlación' alrededor de un electrón de referencia sito en \bar{r}_2 , con la función

$$F_{\bar{r}_2}(\bar{r}_1) = \frac{P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2)}{P_1(\bar{r}_2)} - P_1(\bar{r}_1), \quad (1.2)$$

que para r_{12} pequeños deberá tener valores negativos.

En un modelo de electrones independientes no interaccionantes, representado por una función de onda (f. de o.) no antisimetrizada, como pueda ser la de Hartree, se cumple que

$$P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = P_1(\bar{r}_1) P_1(\bar{r}_2), \quad (1.3)$$

y por tanto,

$$F_{\bar{r}_2}(\bar{r}_1) = 0 \quad \text{Para todo } \bar{r}_1$$

Si se considera que el sistema está antisimetrizado, aparece una interacción de carácter no clásico, originada en la existencia del spin y esto se traduce en una disminución del valor de $F_{\bar{r}_2}(\bar{r}_1)$.

I.1 HUECO DE FERMI

En el caso en que un par de electrones tengan el mismo spin, el principio de exclusión de Pauli exige que la probabilidad de encontrar los dos electrones en r_1 y r_2 respectivamente sea nula cuando $r_1 \rightarrow r_2$. Así, la matriz de densidad de segundo orden, para una función de onda de un determinante, en el modelo de partículas independientes y para electrones con spin paralelo, toma la forma:

$$P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = P_1(\bar{r}_1)P_1(\bar{r}_2) - P_1(\bar{r}_2, \bar{r}_1)P_1(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \quad (1.4)$$

que se anula para $\bar{r}_1 \rightarrow \bar{r}_2$.

En este caso se tiene que $F_{r_2}(\bar{r}_1)$ alcanza su valor mínimo

$$\lim_{\substack{\bar{r}_1 \rightarrow \bar{r}_2 \\ 1 \quad 2}} F_{r_2}(\bar{r}_1) = - \frac{P_1(\bar{r}_1)}{P_1(\bar{r}_1)} \quad (1.5)$$

Aparece por tanto la idea del 'hueco de Fermi', que fue estudiado con detenimiento por Slater [9] y sobre el que se sustenta el método X_α propuesto por él.

I.2 HUECO DE COULOMB

Supongamos el caso de un sistema constituido por un par de electrones no interaccionantes, si el sistema se acopla como una capa cerrada, la matriz de densidad de segundo orden construida a partir de la f. de o. antisimetrizada responde

a la expresión

$$P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = P_1(\bar{r}_1)P_1(\bar{r}_2) - \frac{1}{2} P_1(\bar{r}_2, \bar{r}_1)P_1(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \quad (1.6)$$

con lo cual es fácil comprobar que $F(\bar{r}_1)$ satisface la condición

$$\lim_{\substack{\bar{r}_1 \rightarrow \bar{r}_2 \\ 1 \quad 2}} \frac{F(\bar{r}_1)}{\bar{r}_1} = - \frac{1}{2} \frac{F(\bar{r}_1)}{\bar{r}_1} \quad (1.7)$$

Sin embargo, la interacción de los electrones debería exigir que, en ausencia de otro potencial, el valor de dicho límite fuese $-F(\bar{r}_1)$. Surge por tanto el concepto de 'hueco de Coulomb', como la merma en la probabilidad de encontrar un par de electrones en un punto del espacio y que el modelo de partículas independientes no es capaz de describir correctamente.

La forma de introducir la correlación coulombiana (que de ahora en adelante recibirá el nombre de correlación electrónica) no es única. En todo caso la función que describa correctamente este hueco, debido a la singularidad del potencial de Coulomb, requiere la verificación de ciertas condiciones de cúspide, estudiadas por Kato [10] y que Rinsell [11] expresa como:

$$\left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right)_{r_{12}=0} = - \frac{1}{2} \frac{\Psi}{\Psi} + c \cos \alpha \quad (1.8)$$

donde c y la dirección del eje polar (dada por α) permanecen indeterminados (Ver apéndice A).

Esta conducta de cúspide es importante, debido a la singularidad que se produce en la energía ψ , por eso, las funciones que contienen explícitamente r_{12} proporcionan muy buenos resultados [12-14].

I.3 CORRELACION A CORTO Y LARGO RANGO

Usualmente en Física Molecular y en Química Cuántica se hace alusión a los términos 'correlación a corto rango' y 'correlación a largo rango'. Estos términos no son muy afortunados y pueden conducir fácilmente a crear confusión; sin embargo, pueden resultar convenientes y de hecho nosotros haremos referencia a ellos en más de una ocasión.

Se entiende por defecto de correlación a largo rango, la insuficiencia que presentan las f. de o. monoconfiguracionales para describir ciertos sistemas o situaciones de átomos y moléculas. Así, de todos es bien conocido que la f. de o. de partícula independiente capa cerrada es incapaz de describir el enlace en una molécula de H_2 a largas distancias. Existen muchos ejemplos que presentan complicaciones de este tipo, por citar algún otro, pensemos en que la f. monodeterminantal no puede describir el estado fundamental de una molécula como el ozono en su geometría de equilibrio, por responder a una estructura

electrónica biradicalaria.

Es evidente que estas deficiencias configuracionales afectan tanto a una descripción del sistema interaccionante como a una descripción en el modelo idealizado de partículas no interaccionantes, por tanto, no han de ser consideradas, en rigor, como un defecto de correlación; sin embargo, el hecho de que tradicionalmente la C.E. se introduzca prioritariamente añadiendo configuraciones a la f. de o. de partida, ha condicionado esta denominación.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO II

MÉTODOS PARA INTRODUCIR LA CORRELACION ELECTRONICA

Existen dos enfoques alternativos en la obtención de soluciones correlacionadas en átomos y moléculas:

a) Métodos basados en expansiones dentro del espacio de Fock.

b) Métodos que introducen explícitamente la distancia interelectrónica.

De estos dos enfoques, el primero ha recibido mucha más atención que el segundo, aunque no está claro que la relación entre la potencialidad de ambos esté fielmente reflejada por ese desequilibrio.

La aproximación de la f. de o. exacta por desarrollo en términos de configuraciones, ha generado un amplio mosaico de métodos y variantes, entre los que cabe destacar los 'Full CI', 'Multiconfiguracionales' y 'GVB', 'CI truncados de orden superior', las 'teorías de muchos electrones (MET)', entre las que se encuentran las de 'pares' y 'pares acoplados' y los 'métodos perturbativos' surgidos de las 'teorías de muchos

cuerpos'.

II.1 INTERACCION DE CONFIGURACIONES COMPLETA : 'FULL CI'

Conceptualmente este método es tal vez el más simple; se basa, fundamentalmente, en diagonalizar el Hamiltoniano N-electrónico representado en una base de funciones N-electrónicas, p.e. determinantes de Slater, [15]. Es decir, se representa la f. de o. exacta como una combinación de funciones de prueba N-electrónicas, y se emplea el método variacional.

Si la base fuese completa y considerásemos todas las posibles combinaciones, obtendríamos las energías exactas de todos los estados del sistema, tanto el fundamental, como los excitados.

Así, si consideramos un sistema, con número par de electrones, que en primera aproximación esté bien representado por un determinante R.H.F. capa cerrada $|\Psi_0\rangle$, resolviendo las ecuaciones de Roothaan con una base espacial finita, de dimensión K, se obtiene un conjunto de 2K spin orbitales $\{\phi_i\}$, y $|\Psi_0\rangle$ estará formada por el determinante de los N orbitales que den energía más baja.

De la misma manera podemos formar un gran número de determinantes con 2K spin orbitales, a partir de los $\{\phi_i\}$ obtenidos, p.e. los determinantes monoexcitados $|\Psi_r\rangle$ (en los que el orbital ocupado ϕ_a se ha reemplazado por el

virtual $|\Phi_r\rangle$, determinantes biexcitados $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$, etc., y se puede emplear este conjunto de funciones de ondas como una base en la que expandir la función de onda exacta $|\Phi_0\rangle$. Si la base de orbitales empleada es completa, la f. de o. exacta será:

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{acb \\ rcs}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{abc \\ rcs}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.1)$$

que es la expresión de la f. de o. "full CI".

¿Cuántas n-excitaciones hay? Si tenemos 2K spin orbitales, 2K-N estarán sin ocupar. Podemos elegir n spin orbitales de los ocupados en $|\Psi_0\rangle$ de $\binom{N}{n}$ formas. Similarmente, se pueden elegir n orbitales de los 2K-N restantes de $\binom{2K-N}{n}$ formas. Así el número de excitaciones será

$$\binom{N}{n} \cdot \binom{2K-N}{n} = \frac{N! (2K-N)!}{(N-n)! n! (2K-N-n)!} \quad (2.2)$$

Según esto, el número de n excitaciones, aún para pequeñas moléculas y bases moderadas, es extremadamente grande. De estos determinantes hay un gran número que se pueden eliminar, ya que no se mezclan funciones con spin diferente, o bien porque estamos interesados en un

determinado tipo de estados, con lo que solo utilizaremos aquellas combinaciones lineales que cumplan las condiciones requeridas por nosotros.

Si a partir de esta función 'full CI' aplicamos el método variacional lineal, formando la representación del Hamiltoniano en la base de las expansiones de funciones N electrónicas, obtendremos la matriz 'full CI', de cuyos autovalores, el más bajo nos dará la energía 'full CI' del estado fundamental del sistema, que es la energía más baja que se puede obtener a partir de una cierta base.

Con todo, el procedimiento 'full CI' es computacionalmente impracticable, a causa de las dimensiones de la citada matriz 'full CI' (Mayor de $10^6 \times 10^6$ para moléculas pequeñas con bases mínimas).

Con vistas a analizar las contribuciones a la expansión CI, resulta conveniente escribir la función de onda 'full CI' en forma intermedia no normalizada:

$$|\bar{\Phi}_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{c,t} c_c^t |\Psi_c^t\rangle + \sum_{\substack{c,d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle + \dots \quad (2.3)$$

que satisface la condición

$$\langle \Psi_0 | \bar{\Phi}_0 \rangle = 1$$

y que conduce, al premultiplicar por $\langle \Psi_0 |$, a una expresión de la E₀ dependiente en forma explícita de la interacción del

estado de referencia y las biexcitaciones. Así

$$E_c = \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \quad (2.4)$$

Esta es una expresión interesante desde un punto de vista formal, si bien no refleja directamente las dificultades asociadas a su resolución, ya que los coeficientes c_{cd}^{tu} son funciones complicadas de todos los tipos de excitaciones presentes en el problema, obligando en la práctica a la resolución de un determinante de dimensiones iguales al conjunto de excitaciones no nulas. De hecho, si se multiplica la ecuación

$$(H - E) | \Psi_0 \rangle = (E_0 - E_0) | \Phi_0 \rangle = E_c | \Phi_0 \rangle \quad (2.5)$$

por $\langle \Psi_a^r |$, puede observarse claramente dicha dependencia:

$$\begin{aligned} c_a^r E_c &= \sum_{ct} c_c^t \langle \Psi_0 | H - E_0 | \Psi_c^t \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_a^r | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \\ &+ \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{acd}^{rtu} \langle \Psi_a^r | H | \Psi_{acd}^{rtu} \rangle \end{aligned} \quad (2.6)$$

Si se incluyen todas las posibles excitaciones, el conjunto de ecuaciones acopladas es enorme, lo que lleva a la necesidad de truncar la matriz CI a un tamaño manejable.

Hay que resaltar que el método CI y en general todos aquellos basados en expansiones del espacio de Fock, son de convergencia muy lenta; así mismo, el problema de

convergencia en una expansión CI está íntimamente conectado con la dificultad de describir la cúspide de correlación [16].

Como muestra de la dificultad inherente a estos métodos en la obtención de una f. de o. exacta, consideremos que un cálculo 'full CI' para la molécula H₂ a R=1.4 a.u. con una base 6-31G, [15] proporciona el 83% de la E₀ exacta, y para el H₂O con una base de 39-STO (5s, 4p y 2d para el O y 3s y 1p en los H), el 'full CI' estimado proporciona el 81% de dicha E₀ [17].

Como hemos señalado precedentemente, en la práctica, se hace necesario truncar la base de excitaciones full CI, de esta forma la convergencia de la f. de o. hacia la solución exacta se ve perjudicada en cuantías que pueden ser importantes y con el agravante de ser difícilmente controlables las descomposiciones en las contribuciones parciales a la E₀. Esto es un serio problema que ha sido abordado por muchos autores desde diversas perspectivas.

Un procedimiento muy habitual en la reducción del problema full CI es limitar el espacio configuracional al conjunto de las simples y dobles excitaciones respecto a la f. de o. de partida (SDCI). Inicialmente, por su mayor contribución energética, se puso todo el énfasis en la introducción de las biexcitaciones y con los años, a medida que la potencia de cálculo ha crecido, se han ido

introduciendo excitaciones de otro tipo como las mono y triexcitaciones, que son importantes a la hora de estudiar ciertas propiedades de la f. de o. (p.e. propiedades direccionales). En la actualidad y debido al creciente interés manifestado en el estudio de procesos reactivos con formación y ruptura de enlaces, están siendo consideradas, cada vez con más frecuencia, el conjunto de las cuádruple-excitaciones, necesarias para respetar la consistencia de tamaño.

La selección de las configuraciones más importantes suele realizarse recurriendo a técnicas perturbativas que predicen aquellas excitaciones con contribuciones energéticas por encima de una cierta cantidad umbral.

La deficiente convergencia de la serie CI hace interesante la utilización de métodos iterativos donde las matrices de densidad procedentes de un cálculo son diagonalizadas con el fin de obtener orbitales pseudonaturales, que serán empleados en un cálculo posterior. A su vez estas técnicas iterativas de orbitales pseudonaturales presentan múltiples variantes en función de que puedan llevar o no acoplados una técnica de crecimiento.

Una vía para aproximar la solución full CI, y que ha cobrado cierta popularidad en los últimos años, consiste en la selección de un conjunto de configuraciones dominantes y la generación de un espacio configuracional por excitaciones

a partir de ellas. Los métodos aquí enllobados estén dentro de la denominación conocida como CI multireferenciados (MRCI).

De entre estos métodos, el MRD-CI de Peyerimhoff y col. [18] se caracteriza porque el espacio configuracional está constituido por biexcitaciones multireferenciadas.

Se parte de un conjunto de configuraciones dominantes, muy reducido y cuidadosamente elegido, $M = |\Psi_0\rangle$. Se efectúa una selección variacional (vía CI), para lo que forman la función

$$|\Psi_i\rangle = M + |I\rangle \quad (2.7)$$

siendo $|I\rangle$ una simple o doble excitación sobre M , calculándose

$$\Delta E_i = |\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle - \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle| \quad (2.8)$$

y si $\Delta E_i < T$, siendo T un cierto umbral, la función $|I\rangle$ pasa a formar parte de un resto R al que se le asocia un

$$\sum_r \Delta E_{r(i)} \quad (2.9)$$

Si $\Delta E_i > T$, la función $|I\rangle$ pasa a formar parte de un conjunto denominado S .

El tercer paso es tomar el conjunto de configuraciones $M + S$ y proceder a la solución variacional.

Se obtiene así la energía como una función de T , resolviéndose el problema para una serie de umbrales.

Se puede escribir

$$E_{\lambda} = E(T) + \lambda \sum_r \Delta E_r \quad (2.10)$$

o

$$\Delta E_r(T) = E(T=0) - E(T) \quad (2.11)$$

El siguiente paso es intentar buscar el Lím de $E(T)$ para $T \rightarrow 0$. Para ello, se representan diversas curvas con distintos valores de λ , viéndose que, al menos en los casos presentados [18], todas ellas tienden al mismo límite para $T=0$. Esta última parte es la más discutible, cuestionándose a partir de esto la convergencia del método [19].

Dentro de este esquema, aunque empleando métodos perturbativos, se engloba el procedimiento CIPSI [20], que consiste, como el anterior, en partir de una función de onda inicial para el estado m , con las más importantes configuraciones $\Psi_m^{(0)}$. Esta función es perturbada al primer orden y se seleccionan las componentes más importantes de esta corrección $\Psi_m^{(1)}$, que junto a las $\Psi_m^{(0)}$ forman el subespacio S_m^1 .

La diagonalización del hamiltoniano proyectado en el subespacio S_m^1 nos da una nueva aproximación de orden cero $\Psi_m^{(1)}$ a la función de onda del estado m . Esta función es

perturbada de nuevo al primer orden por los determinantes exteriores de $S_m^{(1)}$ dando $\psi_m^{(1)}$, con una nueva selección de las más importantes configuraciones se amplía el subespacio $S_m^{(1)}$ a $S_m^{(2)}$.

Esto es un proceso iterativo hasta que se obtiene un resultado estable, o bien, se nos acaba el ordenador.

Las aproximaciones DCI, ya sean simple o multireferenciadas, sobreestiman el peso del determinante del estado fundamental, con respecto a los determinantes doblemente excitados, por lo que se han introducido diversas correcciones [21,22] para paliar los defectos energéticos de la aproximación DCI.

Otro problema que presentan estos métodos es el de no proporcionar una correcta N-dependencia a la que ya hemos hecho referencia y sobre cuya posible solución ya se ha aportado algo. El Full-CI es autoconsistente, como es de esperar de una teoría formalmente exacta, pero los CI truncados no tienen esta propiedad. La incorrecta dependencia en N que presentan las soluciones CI truncadas es un serio problema que afecta de forma particular a estudios en los cuales existen cambios en el número de enlaces. Dada su importancia, el problema ha merecido mucha atención en la bibliografía, siendo bien conocido, de modo que aquí nos limitamos a referirnos al texto de Szabo y Ostlund [15] donde vienen expuestas sus implicaciones en un ejemplo tan sencillo

como es el caso de dos moléculas de hidrógeno no interaccionantes.

Como hemos señalado antes, la solución CI de este problema pasa por considerar excitaciones de orden superior, que incluyan al menos cuádruples excitaciones. Aunque existen fórmulas aproximadas para introducir la corrección de consistencia de tamaño, estas son de dudosa fiabilidad, de forma que si se quiere abordar el problema con seriedad, la vía es ampliar el espacio configuracional. Como se ha demostrado, las cuádruples excitaciones importantes para resolver este problema son aquellas representadas por dobles excitaciones de pares, este hecho, que simplifica el problema ha dado lugar a las técnicas de pares.

II.2 TEORIAS DE PARES Y PARES ACOPLADOS

II.2.1 APROXIMACION POR PARES DE ELECTRONES INDEPENDIENTES (IEPA).

Si sólo consideramos hasta las interacciones entre dos partículas como máximo, vimos que con una función de onda full-CI la E_c obtenida es:

$$E_c = \sum_{a,b} \sum_{r,s} c_{ab}^{rs} \langle \psi_0 | H | \psi_{ab}^{rs} \rangle \quad (2.12)$$

donde c_{ab}^{rs} son los coeficientes de los determinantes doblemente excitados, a determinar variacionalmente. De aquí

surse la idea de escribir la E_c total como la suma de contribuciones por cada par de spin orbitales ocupados.

$$E_c = \sum_{a < b} e_{ab} \quad (2.13)$$

tal que

$$e_{ab} = \sum_{r < s} c_{ab}^{rs} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \quad (2.14)$$

es decir, e_{ab} es la energía de correlación resultante de la interacción del par de electrones que en la aproximación inicial ocupan los orbitales ϕ_a y ϕ_b , con el resto.

El método IEPA aproxima de alguna forma la energía por par, de cada par de electrones, independientemente de los otros pares. Es decir, reduce el problema de N electrones a $N(N-1)/2$ problemas de dos electrones [23,24-29].

Esta teoría se introdujo independientemente por O. Sinanoslu [25-28] bajo la denominación de Teoría de muchos electrones (MET) y por R.K. Nesbet [29] que emplea el nombre de Teoría de Bethe-Goldstone, generalizando en cierta manera el tratamiento IEPA, al ampliarlo a n excitaciones (Ecuaciones de orden n de Bethe Goldstone).

La forma más simple de realizar esto es no considerar el resto de electrones y tomar sólo las excitaciones de los electrones de los spin orbitales a y b sobre los orbitales virtuales. Así construimos una f. de o. correlada para el par ab ($|\Psi_{ab}\rangle$):

$$|\Psi_{ab}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (2.15)$$

La energía de esta f.de o. es la suma de la H.F. y la del par de correlacion:

$$E_{ab} = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle + e_{ab} = E_0 + e_{ab} \quad (2.16)$$

Con el fin de optimizar esta energía se utiliza de nuevo el método variacional, se construye la matriz de representación del Hamiltoniano en el subespacio expandido por $|\Psi_0\rangle$ y todas las dobles excitaciones desde ϕ_a y ϕ_b , buscándose el autovalor más bajo.

Es decir:

$$H(|\Psi_0\rangle + \sum_{t<u} c_{ab}^{tu} |\Psi_{ab}^{tu}\rangle) = E_{ab} (|\Psi_0\rangle + \sum_{t<u} c_{ab}^{tu} |\Psi_{ab}^{tu}\rangle) \quad (2.17)$$

se premultiplica sucesivamente por $\langle \Psi_0 |$ y $\langle \Psi_{ab}^{rs} |$, con lo que se obtiene

$$\sum_{t<u} c_{ab}^{tu} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{ab}^{tu} \rangle = e_{ab} \quad (2.18)$$

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{t<u} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{ab}^{tu} \rangle c_{ab}^{tu} = e_{ab} c_{ab}^{rs} \quad (2.19)$$

pudiéndose escribir en forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} 0 & B_{ab}^+ \\ B_{ab} & D_{ab} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ C_{ab} \end{pmatrix} = e_{ab} \begin{pmatrix} 1 \\ C_{ab} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

tal que

$$\begin{aligned}
 (B_{ab})_{rs} &= \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle \\
 (D_{ab})_{rs,tu} &= \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E | \Psi_{ab}^{tu} \rangle \\
 (C_{ab})_{rs} &= c_{ab}^{rs}
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

Se resuelve así este problema de autovalores para cada $N(N-1)/2$ pares de electrones ocupados y se suman las energías obtenidas:

$$E_c = \sum_{a < b} e_{ab} \tag{2.22}$$

Este método sí que respeta la consistencia de tamaño, es decir, la energía de correlación IEPA de M moléculas independientes es M veces la $E_c(\text{IEPA})$ del monómero correspondiente.

Sin embargo, también presenta inconvenientes, como es el hecho de no ser invariante a las transformaciones unitarias de los orbitales ocupados en el determinante H.F.. Una demostración en este sentido se da detalladamente en ref. [15]. Como muestra de sus implicaciones baste decir que un cálculo para el H_2 , con base mínima STO-3G a $R=1.4$ a.u., proporciona los siguientes resultados [15] :

$$E_c(\text{IEPA (L)}) = -.0411 \text{ a.u.}$$

$$E_c(\text{IEPA (D)}) = -.0275 \text{ a.u.}$$

donde L y D indican orbitales moleculares localizados y deslocalizados respectivamente.

II.2.2 APROXIMACIONES POR PARES ACOPLADOS (CCA).

Una extensión de la teoría IEPA, consiste en introducir las cuádruples excitaciones parcialmente desacopladas. Una exposición completa de esta teoría de muchos pares de electrones acoplados (CPMET), se encuentra en los trabajos de Sinanoslu y Paldus y Cizek. EL grado con que se desacoplan las excitaciones dá lugar a diversas variantes. La siguiente exposición, breve, da idea de los aspectos clave de este tratamiento.

Si en vez de considerar sólo dobles excitaciones en la expansión de la función de onda del sistema, consideramos cuádruples excitaciones, estas aparecen ya en la ecuación de los coeficientes de las doble-excitaciones.

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{ccd} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle + \\ \sum_{\substack{ccd \\ tcu}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle c_{abcd}^{rstu} = E_c \cdot c_{ab}^{rs} \end{aligned} \quad (2.23)$$

y así podríamos continuar con sucesivas excitaciones o bien, desacoplar en un cierto nivel, por ejemplo haciendo $c_{abcd}^{rstu} = 0$,

con lo que en el sistema de ecuaciones solo se incluirían hasta las doble-excitaciones.

Esto nos llevaría a idéntico resultado que con las ecuaciones derivadas de una f. de o. CI con solo dobles excitaciones (DCI).

Cizek y Paldus [30-31] introducen la aproximación de considerar los coeficientes cuádruples como el producto de dobles excitaciones:

$$c_{abcd}^{rstu} = c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \quad (2.24)$$

El * indica que no es un simple producto, sino una combinación de los 18 posibles productos, con coeficientes ± 1 , que surgen de la antisimetría propia de los fermiones, y que representan como:

$$c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} = c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu} - \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle \quad (2.25)$$

obteniendo la ecuación:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c,d \\ t,u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} \\ - \sum_{c,d} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

que, junto a la ya alcanzada al premultiplicar por $\langle \Psi_0 |$ constituyen el conjunto de ecuaciones de la Teoría de muchos electrones de pares acoplados (CPMET) o simplemente la aproximación de pares acoplados (CCA).

El método CCA requiere un tratamiento computacional muy laborioso, por esto han surgido diversas aproximaciones como p.e. el considerar $\langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle = 0$, con lo que se llega al método denominado lineal (L-CCA)[32], ya que excluye los términos no lineales, o bien tener sólo en cuenta los términos de $\langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle$ con $c = a$ y $d = b$, quedándonos

$$\langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle = c_{ab}^{rs} c_{ab}^{tu} \quad (2.27)$$

que da lugar a las ecuaciones conocidas por el nombre CEPA [33]. Este formalismo es más simple de cálculo, pero al contrario que el CCA, vuelve a perder la invariancia respecto a las transformaciones unitarias, si bien su desviación es menor que la dada por el IEPA.

En todas estas teorías de pares, aunque se parte de las ecuaciones CI, que tienen su base en la aplicación del método variacional, se introducen modificaciones en las relaciones entre los coeficientes, que no son reflejados mediante los oportunos vínculos, como consecuencia de ello se produce la pérdida del carácter de extremo en la energía.

II.3 METODOS PERTURBATIVOS

Una alternativa al método variacional, en el que, como acabamos de señalar, se sustenta la teoría CI, es la aplicación del método perturbativo al desarrollo de la función de onda, sobre la misma base de excitaciones [34,35].

Dado que gran parte de las características del modelo del gas de electrones han sido establecidas por aplicación del método perturbativo, y puesto que este modelo aporta conceptos que son esenciales en los tratamientos objeto de este trabajo, vamos a prestarle una atención especial.

II.3.1 Serie Perturbativa De Rayleigh - Schrödinger.

II.3.1.1 Partición De Møller - Plesset. -

En primer lugar veremos la expresión general de la Teoría perturbativa de Rayleigh-Schrödinger. En la denominada partición de Møller-Plesset [36-37] se elige como Hamiltoniano de orden cero el Hartree-Fock y como funciones de partida soluciones S.C.F. de dicho hamiltoniano. Tenemos así:

$$H = H_0 + H' \quad (2.28)$$

$$H_0 = \sum_i (h(i) + v^{HF}(i)) = \sum_i f_i \quad (2.29)$$

$$H' = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (2.30)$$

y la ecuación de autovalores es

$$H | \Phi_i \rangle = (H_0 + H') | \Phi_i \rangle = \epsilon_i | \Phi_i \rangle \quad (2.31)$$

tal que

$$H_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.32)$$

si se escribe el Hamiltoniano como

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (2.33)$$

la expansión de las autofunciones y los autovalores en series de Taylor es:

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (2.34)$$

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.35)$$

Sustituyendo estos desarrollos en la ecuación de autovalores e igualando los coeficientes de λ^n se tiene:

$$H_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle$$

$$H_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + H' |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(0)}\rangle$$

$$H_0 |\Psi_i^{(2)}\rangle + H' |\Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\Psi_i^{(0)}\rangle$$

.....

(2.36)

Premultiplicando por $\langle \Psi_i^{(0)} |$, y considerando las relaciones de ortogonalidad:

$$E_i^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle$$

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.37)$$

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_i^{(1)} \rangle$$

Con lo que es preciso determinar $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ para obtener la

expresión de $E_i^{(2)}$, y así sucesivamente.

Se expande $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ en términos de las autofunciones ortonormales de H_0 .

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.38)$$

con lo que

$$c_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (2.39)$$

y de la relación

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i^{(0)} | \Phi_i \rangle &= 1 = \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \\ &\lambda \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.40)$$

se deduce que

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = 0 \Rightarrow c_i^{(1)} = 0 \quad \forall i \quad (2.41)$$

y

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} |\Psi_n^{(0)}\rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (2.42)$$

Empleando la expresión de $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ se puede obtener la energía de segundo orden considerando que

$$\begin{aligned} (E_i^0 - H_0) |\Psi_i^{(1)}\rangle &= (H' - E_i^{(1)}) |\Psi_i^{(0)}\rangle = \\ &(H' - \langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_i^{(0)} \rangle) |\Psi_i^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (2.43)$$

Al premultiplicar por $\langle \Psi_n^{(0)} |$ se tiene

$$(E_i^{(2)} - E_n^0) \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | H' | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.44)$$

con lo que de 2.37 se llega a :

$$E_i^{(1)} = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_i^0 - E_n^0} \quad (2.45)$$

Y así sucesivamente hasta el grado de aproximación que se quiera o pueda alcanzar.

Si como decíamos, la función de partida $|\Psi_0\rangle$ es la autofunción de Hamiltoniano H.F., considerando la energía del estado fundamental

$$H_0 |\Psi_0\rangle = E_0^0 |\Psi_0\rangle \quad (2.46)$$

$$\text{tal que } E_0^0 = \sum_a \epsilon_a \quad (2.47)$$

siendo ϵ_a la energía H.F. del orbital ϕ_a .

La corrección de primer orden resulta ser :

$$\begin{aligned} E_0^1 &= \langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \sum_{ij} r_{ij}^{-1} | \Psi_0 \rangle - \\ &\quad \langle \Psi_0 | \sum_i v^{HF}(i) | \Psi_0 \rangle \\ &= -(1/2) \sum_{a,b} (\langle \phi_a \phi_b | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_a \phi_b | \phi_b \phi_a \rangle) \quad (2.48) \end{aligned}$$

llegándose al conocido resultado de que la energía H.F. es la suma de las energías de orden cero y primer orden, y la primera corrección a la energía H.F. nos vendrá dada por el término perturbativo de segundo orden.

$$E_0^2 = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | H' | \Psi_n \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0} \quad (2.49)$$

¿ Que función será Ψ_n ?. Las simples excitaciones no podrán aparecer debido al teorema de Brillouin, y a que los spin-orbitales son autofunciones del operador H.F.

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | H' | \Psi_a^r \rangle &= \langle \Psi_0 | H - H_0 | \Psi_a^r \rangle = \\ &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle - f_{ar} = 0 \end{aligned} \quad (2.50)$$

Además, los estados tripletes excitados no se mezclan con $|\Psi_0\rangle$ por razón de la naturaleza bielectrónica del operador perturbativo, luego, hasta orden tres en las excitaciones, sólo contribuyen las biexcitaciones:

$$H_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = (E_0^0 - \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s) | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \quad (2.51)$$

y

$$\begin{aligned} E_0^2 &= \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Psi_0 | \sum_{\substack{r < s \\ r < s}}^{-1} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{abrs} \frac{\langle ab | rs \rangle \langle rs | ab \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} = \frac{1}{2} \sum_{abrs} \frac{\langle ab | rs \rangle \langle rs | ba \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \end{aligned} \quad (2.52)$$

Con razonamientos semejantes pueden deducirse otros términos perturbativos .

Este método está incluido en algunos programas de cálculo ab initio standard (p.e. Gaussian80), aplicándose fácilmente a cálculos moleculares [37,38], de hecho, el tiempo necesario para el cálculo de la corrección de orden 2 a la energía es insignificante, comparado con el requerido para la obtención de la solución S.C.F.. No sucede lo mismo para términos de orden superior.

II.3.2 Serie Perturbativa De Brueckner Y Goldstone.

Un aspecto importante es la aparición de divergencias en la expansión de las series perturbativas, las cuales se hacen más notorias con el aumento del número de partículas. Este problema obliga a un análisis más detallado de las contribuciones para sistemas moleculares. El estudio de las series perturbativas bajo este punto de vista ha sido objeto de mucha atención y muchas de las técnicas diagramáticas propias de la formulación de la segunda cuantización han sido desarrolladas con este objetivo.

De entre los tratamientos aplicados al problema, destaca el realizado por Brueckner y Goldstone. A continuación exponemos sus puntos más característicos.



Consideremos que inicialmente las partículas no interactúan y en cierto instante se introduce dicha interacción adiabáticamente, hasta que a un tiempo t se ha introducido totalmente. Tendremos:

$$\Psi_0 = \Psi(t=-\infty) = \Psi(-\infty) \quad (2.53)$$

$$\Psi = \Psi(t=0) = \Psi(0) \quad (2.54)$$

Luego

$$H_0 \Psi(-\infty) = H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi(-\infty) \quad (2.55)$$

$$H \Psi(0) = H \Psi = E \Psi(0) \quad (2.56)$$

El hamiltoniano se escribe como

$$H = H_0 + H' e^{\alpha t} \quad \forall -\infty \leq t \leq 0$$

y con $\alpha > 0$, de modo que después hacemos $\text{Lim para } \alpha \rightarrow 0$, a fin de que este proceso sea adiabático.

En la representación de interacción, la ecuación de movimiento será:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_I(t) = H_I(t) \Psi_I(t) \quad (2.57)$$

tal que

$$H_I(t) = e^{iH_0 t} H' e^{-iH_0 t} e^{\alpha t} \quad (2.58)$$

Veamos como actua el operador temporal sobre $\Psi_I(t)$

$$\Psi_I(t) = U_\alpha(t, -\infty) \Psi_I(-\infty) \quad (2.59)$$

luego

$$\Psi_I(t) = U_\alpha(t, -\infty)$$

$$\begin{aligned} \Psi_I(0) &= \Psi_S(0) = \Psi \\ &= U_\alpha(0, -\infty) \Psi_0 \end{aligned}$$

$$\text{Como } H \Psi = (H_0 + H') \Psi = E \Psi \quad (2.60)$$

$$\text{y } E = E_0 + \Delta E \quad (2.61)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi \rangle + \langle \Psi_0 | H' | \Psi \rangle &= \\ \langle \Psi_0 | E_0 | \Psi_0 \rangle + \Delta E \langle \Psi_0 | \Psi \rangle & \end{aligned} \quad (2.62)$$

considerando que $\langle \Psi_0 | H_0 | \Psi \rangle^* = E_0 \langle \Psi | \Psi_0 \rangle^*$

$$\Delta E = \frac{\langle \Psi_0 | H' | \Psi \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi \rangle} \quad (2.63)$$

es decir

$$\Delta E = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\langle \Psi_0 | H' | U_\alpha(0, -\infty) \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | U_\alpha(0, -\infty) \Psi_0 \rangle} \quad (2.64)$$

con

$$U_\alpha(t, t') = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t'}^t H_I(t_1) dt_1 \int_{t'}^{t_1} H_I(t_2) dt_2 \dots \quad (2.65)$$



MÉTODOS PARA INTRODUCIR LA CORRELACION ELECTRONICA Pas. II-26

Universidad de Alicante

Por lo tanto, tenemos el cociente de dos series y, de no considerarse totalmente, el valor de ΔE puede diverger.

El tratamiento de este problema se simplifica así:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \frac{\partial}{\partial t} U_\alpha(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle \quad (2.66)$$

y de la ecuación de movimiento del operador de evolución temporal

$$i \frac{\partial}{\partial t} U_\alpha(t, t') = H_I(t) U_\alpha(t, t') \quad (2.67)$$

se sigue que

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle = -i \langle \Psi_0 | H_I(t) U_\alpha(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle \quad (2.68)$$

y dividiendo por

$$\langle \Psi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle$$

queda:

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln \langle \Psi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle = \frac{-i \langle \Psi_0 | H_I U_\alpha(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle} \quad (2.69)$$

por lo tanto

$$\Delta E = i \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \ln \langle \Psi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle \Big|_{t=t_0} \quad (2.70)$$

Expresión esta que se refiere a un solo elemento de matriz y que va a permitir linealizar el problema.

Como puede demostrarse, el operador temporal puede escribirse como

$$U_{\alpha}(t, -\infty) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} U_n \quad (2.71)$$

con

$$U_n = \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^t H_I(t_1) dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} H_I(t_2) dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} H_I(t_n) dt_n \quad (2.72)$$

lo que permite escribir

$$\langle \Psi_0 | U_{\alpha}(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} A_n \quad (2.73)$$

con

$$A_n = \langle \Psi_0 | U_n | \Psi_0 \rangle \quad (2.74)$$

o

$$\ln \langle \Psi_0 | U_{\alpha}(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle = \ln \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \right) \quad (2.75)$$

Considerando perturbaciones pequeñas ($|A_n| < 1$), la expresión anterior admite ser escrita en serie de potencias

$$\begin{aligned} \ln \langle \Psi_0 | U_{\alpha}(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle = \\ \sum_{n=1}^{\infty} A_n - \frac{1}{2} \left(\sum_{n=1}^{\infty} A_n \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\sum_{n=1}^{\infty} A_n \right)^3 \dots = \\ A_1 + A_2 + A_3 + \dots - \frac{1}{2} (A_1^2 + A_1 A_2 + \dots) \\ + \frac{1}{3} (A_1^3 + \dots) \end{aligned} \quad (2.76)$$

que tras agrupar en función de las potencias con que



aparece H_I , queda como

$$\begin{aligned} \text{Ln} \langle \Psi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Psi_0 \rangle = \\ A_1 + A_2 - \frac{1}{2} A_1^2 + A_3 - A_1 A_2 + \frac{1}{3} A_1^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.77)$$

tal que A_1 depende de la primera potencia de H_I , y es la perturbación de primer orden. $A_2 = 1/2 A_1^2$ depende de la segunda potencia de H_I y es la perturbación de segundo orden, etc.

Y en general $A_i^p A_j^q A_k^r$ será un término de la perturbación de orden $i^p + j^q + k^r$.

Veamos ahora la forma particular de estas perturbaciones de orden $n=1, 2$ y 3

$$\text{Podemos hacer } \Delta E = \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} + \dots$$

Puesto que

$$A_1 = -i \langle \Psi_0 | \int_{-\infty}^t H_I(t_1) dt_1 | \Psi_0 \rangle$$

la corrección de primer orden será:

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= i \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} A_1 |_{t=0} = \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_0 | \int_{-\infty}^t H_I(t') e^{\alpha t'} dt' | \Psi_0 \rangle |_{t=0} = \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \langle \Psi_0 | H_I(t) e^{\alpha t} | \Psi_0 \rangle |_{t=0} = \langle \Psi_0 | H_I | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.78)$$

que concuerda con la corrección de primer orden en el desarrollo de Rayleigh - Schrödinger.



El segundo término perturbativo es:

$$\Delta E^{(2)} = i \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \left(A_2 - \frac{1}{2} A_1^2 \right) \Big|_{t=0} \quad (2.79)$$

Veamos primero

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} A_2 \Big|_{t=0} &= - \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_0 | \int_{-\infty}^t H_I(t_1) dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} H_I(t_2) dt_2 | \Psi_0 \rangle \Big|_{t=0} \\ &= - \langle \Psi_0 | H_I(0) \int_{-\infty}^0 H_I(t') dt' | \Psi_0 \rangle \\ &= - \int_{-\infty}^0 \langle \Psi_0 | H' e^{iH_0 t'} H' e^{-iH_0 t'} | \Psi_0 \rangle e^{\alpha t'} dt' \\ &= - \int_{-\infty}^0 \langle \Psi_0 | H' e^{iH_0 t'} H' | \Psi_0 \rangle e^{-iE_0 t'} e^{\alpha t'} dt' \\ &= - \sum_n \int_{-\infty}^0 \langle \Psi_0 | H' e^{iH_0 t'} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | H' | \Psi_0 \rangle e^{-iE_0 t'} e^{\alpha t'} dt' \end{aligned} \quad (2.80)$$

donde

$$\sum_n | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n |$$

es el proyector expandido en el espacio vectorial de Ψ_0 .

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} A_2 \Big|_{t=0} &= - \sum_n \langle \Psi_0 | H' | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | H' | \Psi_0 \rangle \\ &\quad \int_{-\infty}^0 e^{-i(E_0 - E_n)t'} e^{\alpha t'} dt' \\ &= - \sum_n \frac{\langle \Psi_0 | H' | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | H' | \Psi_0 \rangle}{i(E_n - E_0) + \alpha} \end{aligned} \quad (2.81)$$



La segunda parte será

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} A_1^2 \Big|_{t=0} = A_1 \frac{\partial}{\partial t} A_1 \Big|_{t=0} = \frac{-[\langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle]^2}{\alpha} \quad (2.82)$$

Como se puede apreciar, calculados por separado, al efectuar el Lim cuando $\alpha \rightarrow 0$, esta segunda parte sería divergente, sin embargo al efectuar la suma

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)} &= i \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left(- \sum_n \frac{\langle \Psi_0 | H' | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | H' | \Psi_0 \rangle}{i(E_n - E_0) + \alpha} + \frac{\langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle}{\alpha} \right) \\ &= i \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left(- \frac{\langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle}{\alpha} - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | H' | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | H' | \Psi_0 \rangle}{i(E_n - E_0) + \alpha} + \frac{\langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle}{\alpha} \right) \\ &= - \sum_{n \neq p} \frac{\langle \Psi_0 | H' | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | H' | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (2.83) \end{aligned}$$

Lo que nos indica dos cosas, una la necesidad de considerar todos los términos en conjunto, no por separado, y otra el que esta corrección, por su carácter negativo, estabiliza el sistema. Se pone de manifiesto pues, un problema crítico en la aplicación del método perturbativo al cálculo de la correlación electrónica. Este es la necesidad de sumar todas las contribuciones dentro de un orden, o bien

analizarlas detalladamente, con el fin de identificar aquellas que puedan compensarse. De lo contrario, la serie puede ser divergente.

La identificación de todos los elementos de matriz precisos para una perturbación enésima resulta una labor ardua, haciéndose muy útil recurrir para tal fin al formalismo de segunda cuantización.

En la representación de interacción, los operadores destrucción y creación se escribe como:

$$C_j(t) = e^{iH_0 t} C_j e^{-iH_0 t} \quad (2.84)$$

$$C_j^\dagger(t) = e^{iH_0 t} C_j^\dagger e^{-iH_0 t} \quad (2.85)$$

siendo C_j un destructor del estado J y C_j^\dagger un creador de dicho estado.

Al actuar sobre la función Ψ_0^N , de N partículas produce

$$\begin{aligned} C_j(t) \Psi_0^N &= e^{iH_0 t} C_j e^{-iH_0 t} \Psi_0^N = e^{iH_0 t} e^{-iH_0 t} \Psi_0^{N-1} \\ &= e^{-i(E_0 - \epsilon_j - E_0)t} \Psi_0^{N-1} = e^{-i\epsilon_j t} \Psi_0^{N-1} = e^{-i\epsilon_j t} C_j \Psi_0^N \quad (2.86) \end{aligned}$$

tal que ϵ_j es el autovalor monoeléctrico del nivel J -ésimo en el modelo de partícula independiente.



Por lo tanto

$$C_j(t) = e^{-i\epsilon_j t} C_j \quad (2.87)$$

$$C_j^+(t) = e^{i\epsilon_j t} C_j^+ \quad (2.88)$$

Por otro lado:

$$H_0 = \sum_{ij} \epsilon_{ij} C_i^+ C_j \quad (2.89)$$

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|v|kl \rangle C_i^+ C_j^+ C_l C_k \quad (2.90)$$

y en consecuencia

$$\begin{aligned} H_I &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|v|kl \rangle C_i^+(t) C_j^+(t) C_l(t) C_k(t) e^{\alpha t} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|v|kl \rangle C_i^+ C_j^+ C_l C_k e^{i(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_l)t} e^{\alpha t} \end{aligned} \quad (2.91)$$

Si escribimos ahora los términos de la serie perturbativa de Brueckner, a primer orden se obtiene

$$\begin{aligned} A_1 &= -i \langle \Psi_0 | \int_{-\infty}^t H_I'(t) dt | \Psi_0 \rangle = \\ &= -i \sum_{ijkl} \frac{\langle ij|v|kl \rangle}{2\Delta_1 + \alpha} \langle \Psi_0 | C_i^+ C_j^+ C_l C_k | \Psi_0 \rangle e^{(i\Delta_1 + \alpha)t} \end{aligned} \quad (2.92)$$

$$\text{con } \Delta_1 = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_l$$

p.e. los trabajos de Kelly [42] o los de Kaldor [43]).

Hemos pretendido dar una visión de los métodos basados en expansiones del espacio de Fock que, sin entrar en profundidades, permita poner de manifiesto las inherentes dificultades a este enfoque. El problema principal es la lenta convergencia de la f. de o. cuando se expresa de esta forma, hecho este que es común a procedimientos C.I. o perturbativos. Hemos visto además como el intentar reducir las dimensiones del problema conlleva serias limitaciones, cuya resolución implica tratamientos complicados.

II.4 METODOS QUE INTRODUCEN UN FACTOR DE CORRELACION

Una aproximación alternativa a los procedimientos indicados anteriormente, para introducir la correlación electrónica, es el uso de factores de correlación que introduzcan explícitamente las coordenadas interelectrónicas r_{ij} en la f. de o..

Estos procedimientos han sido menos usados debido a las enormes dificultades matemáticas que tradicionalmente han entrañado, sin embargo, en los casos estudiados, han demostrado ser particularmente potentes. Nosotros pensamos que esta vía es una alternativa válida y puede cobrar especial preponderancia en futuras investigaciones. La idea fundamental de estos métodos orienta el desarrollo de una de las aproximaciones estudiadas en el presente trabajo y, al

tiempo, entronca con los conceptos introducidos por Wisner [8] y que son la base de todas las formulaciones consideradas en el capítulo siguiente.

Las primeras aplicaciones de este enfoque se remontan a los primeros años de la Mecánica Cuántica. En 1929 Helleraas [44] considerando las coordenadas

$$\begin{aligned} s &= r_1 + r_2 \\ t &= -r_1 + r_2 \\ u &= r_{12} \end{aligned} \quad (2.96)$$

expande la función de onda del átomo de He como:

$$\Psi = e^{-1/2s} \sum_{nlm} c_{nlm} \Psi_{nlm} \quad (2.97)$$

siendo

$$\Psi_{nlm} = s^n t^l u^m \quad (2.98)$$

Una expresión general de estas funciones de Helleraas aplicadas por otros autores [45] es :

$$\Psi = e^{-k(r_1+r_2)} \sum_i \phi_i(r_1, r_2) r_{12}^i \quad (2.99)$$

donde ϕ_i es una serie de potencias en las variables r_1 y r_2 , y k es una constante que se determina minimizando variacionalmente la energía.

Los resultados obtenidos, tanto por el mismo Helleraas [44] para el átomo de He, como por James y Coolidge [12] para la molécula de hidrógeno, son excelentes, presentando una buena convergencia.

Posteriormente Pekeris [13], utilizando las coordenadas perimétricas

$$\begin{aligned}x &= \frac{1}{2} (u - t) \\y &= \frac{1}{2} (u + t) \\z &= s - u\end{aligned} \quad (2.100)$$

expande la función de prueba sobre productos simples de polinomios de Laguerre

$$\psi_{\ell,m,n} = L_{\ell}(x) L_m(y) L_n(z) \quad (2.101)$$

Con esto obtiene muchos términos nulos, lo que le permite aumentar la base de su expansión, pudiendo considerarse sus cálculos sobre átomos [13] como unos de los más exactos. Presenta la desventaja de que la convergencia se vuelve más lenta. De forma análoga, Kolos y Wolniewicz [14] obtienen una excelente solución de la molécula de hidrógeno.

Posteriormente se han empleado en forma combinada estas funciones tipo Hylleraas y el método CI, consiguiéndose buenos resultados para los sistemas atómicos estudiados [46-49]. Pero la ampliación de todas estas técnicas a sistemas más complejos choca con graves dificultades de cálculo [48].

Otra dirección es la seguida por Boys y Handy [50-51] que introducen las coordenadas interelectrónicas a través del denominado Hamiltoniano Tráscorrelado. Para ello definen la f. de o. tráscorrelada como

$$\Phi = C \Psi \quad (2.102)$$

siendo Ψ una combinación lineal de determinantes de Slater y C es una función simétrica conteniendo las variables interelectrónicas.

$$C = \prod_{i>j} \exp [G_T (r_i, r_j)] \quad (2.103)$$

con

$$G_T (r_i, r_j) = \sum_{q=1}^Q D_q G_q (r_i, r_j) + \sum_{p=1}^P d_p [s_p (r_i) + s_p (r_j)] \quad (2.104)$$

La función $s_p (r_i)$ es la denominada 'función redundante', que no describe propiamente efectos de correlación.

Boys y Handy consideran el procedimiento variacional basado en

$$\langle \delta \Phi^\dagger | H - E | \Phi \rangle = \langle \delta (C^{-1} \Psi) | H - E | \Phi \rangle = 0 \quad (2.105)$$

y calculan el valor de espectación de su 'hamiltoniano tráscorrelado':

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Psi | C^{-1} H C | \Psi \rangle \quad (2.106)$$

Vemos que D_q y d_p son los parámetros, que junto a los coeficientes de Ψ se han de determinar.

El parámetro d_p se determina a través de la expresión

$$\frac{\partial}{\partial d_p} \langle \Psi | C^{-1} H C - H | \Psi \rangle = 0 \quad (2.107)$$

En muchos casos se consideran $D_q = 0$ si $q > 1$ y $D_1 = 1$, con lo que el problema se reduce a hallar G_q . En general, estas funciones G_q son expansiones en términos de variables interelectrónicas, y estos autores presentan la siguiente expresión para $q = 1$, obtenida considerando la solución exacta para el helio así como las condiciones de contorno que deben de cumplir

$$G_1(r_i, r_j) = 0.5 r_i r_j / [1 + f(r_i, r_j) r_i] \quad (2.108)$$

siendo $f(r_i, r_j)$ una función que no depende de $r_i r_j$ y cuya elección dejan a la experiencia del autor.

La obtención de s_p la realizan los autores por caminos similares, aportando la forma

$$s_p(r_i) = \{ r_i / [1 + f'(r_i) r_i] \}^p \quad (2.109)$$

donde $f'(r_i)$ es otra función sencilla a determinar. Una de estas funciones es, p. e., para la serie de dos electrones $f' = 0.225(Z - 0.3)$.

El método ha sido aplicado por los autores al cálculo de sistemas atómicos tales como Be, C, O, Ne y otros de sus series isoelectrónicas, así como a la molécula LiH [49-50], obteniendo unos excelentes resultados. Tiene en su contra el que este método conduce a un Hamiltoniano no hermitico, existiendo a su vez una considerable carga de insenio a la hora de programar las soluciones computacionalmente [49].



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO III

METODOS BASADOS EN EL HUECO DE CORRELACION

III.1 EL MODELO DEL GAS DE ELECTRONES

En este apartado presentamos el tratamiento de la correlación electrónica para un gas de electrones en ciertas condiciones ideales, en que el problema es resoluble exactamente, así como las extrapolaciones y artificios matemáticos o físicos, empleados para hacer extensibles estas ideas al cálculo de la E_c en sistemas atómicos y moleculares, en que la densidad electrónica no presenta condiciones tan favorables (alta o baja densidad y homogeneidad del gas de electrones).

Wisner [8] fue uno de los pioneros en el estudio de la E_c , definiendo términos tales como la misma E_c o los huecos de Fermi y Coulomb. La inmensa mayoría de tratamientos dados a la correlación, dentro de estos enfoques, siguen hoy en día recurriendo a las ideas aportadas por Wisner. Parece pues inexcusable iniciar esta exposición señalando los aspectos más significativos de su formalismo.

El modelo base consiste en un gas de electrones interaccionantes, distribuidos uniformemente en un fondo o rejilla de carga positiva tal que el sistema total es neutro. Restringe el problema a un número par de electrones y considera la interacción a cortas distancias de electrones de un spin opuesto respecto a los del otro con la función

$$\Phi = \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} \Psi_1(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n; x_1) & \dots & \Psi_1(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n; x_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n; x_1) & \dots & \Psi_n(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n; x_n) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \Psi_1(\gamma_1) & \dots & \Psi_1(\gamma_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(\gamma_1) & \dots & \Psi_n(\gamma_n) \end{vmatrix} \quad (3.1)$$

Tal que x_i son las coordenadas cartesianas de los electrones con spin alfa e y_i las de los electrones con spin beta, y en la que

$$\Psi_j(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n; x_i) = \Psi_j(x_i) \left\{ 1 + \sum_{i=2}^n f(\gamma_i - x_i) \right\} \quad (3.2)$$

siendo $\Psi_j(x_i)$ las funciones de onda monoeléctricas obtenidas resolviendo las ecuaciones de Fock para la f. de o. de partícula independiente [52]

$$\Phi^1 = \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_1(x_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(x_1) & \dots & \Psi_n(x_n) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \Psi_1(\gamma_1) & \dots & \Psi_1(\gamma_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(\gamma_1) & \dots & \Psi_n(\gamma_n) \end{vmatrix} \quad (3.3)$$

Considera el volumen total dividido en celdas poliédricas de igual forma y tamaño, denominados poliedros-s, con un falso ión positivo en el centro. Estos poliedros son aproximados por esferas tal que su radio es $r_s = (3 v_o / 4 \pi)^{1/3}$, siendo v_o el volumen atómico.

Divide el campo de interacciones a que está sometido un electrón en tres partes:

- a) El potencial que surge de la interacción con el ión situado en el centro de la esfera.
- b) El potencial con los otros iones.
- c) El potencial con el resto de los electrones.

La Energía de correlación por partícula se define como

$$E_c = E - \epsilon_f - \epsilon_x \quad (3.4)$$

siendo E la energía de una partícula en el estado fundamental del sistema considerado, y ϵ_f y ϵ_x las energías de Fermi e intercambio.

La idea del Hueco de Coulomb, como el volumen alrededor de un electrón, en el cual la probabilidad de encontrar otro de distinto spin es menor que si el primero no existiera, es reflejada formalmente por

$$P_{x_1}(x_2) = |\Psi_0(x_1) \Psi_0(x_2)|^2 s(x_1 - x_2) \quad (3.5)$$

con

$$g(r) = 1 - e^{-1.6r/d} (1 + 1.6r/d + 1.2(r/d)^2) \quad (3.6)$$

siendo

$$r = |x_1 - x_2| \quad \text{y} \quad d = \left(\frac{v_0}{3\pi^2} \right)^{1/3} = 0.521 r_s$$

Se introduce pues, la posibilidad de construir la función de onda como el producto de una función de partículas independientes por un factor de correlación. Esta idea, tal y como veremos más adelante, es utilizada, entre otros, por Colle y Salvetti en su obtención de la E_0 [53].

III.2 ECUACIONES PARA UN GAS DE ELECTRONES UNIFORME A ALTA DENSIDAD

Con las consideraciones previas del gas de electrones en un fondo o rejilla de carga positiva, el Hamiltoniano total puede escribirse como:

$$H = H_d + H_b + H_{d-b} \quad (3.7)$$

tal que H_d es la interacción inter-electrónica:

$$H_d = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq j}^N \frac{e^{-\alpha |r_i - r_j|}}{|r_i - r_j|} \quad (3.8)$$

donde N es el número de partículas.

H_b es la energía del fondo positivo:

$$H_b = \frac{1}{2} e^2 \int d\bar{x} \int d\bar{x}' \frac{\rho(\bar{x}) \rho(\bar{x}') e^{-\alpha|\bar{x}-\bar{x}'|}}{|\bar{x}-\bar{x}'|} \quad (3.9)$$

siendo $\rho(\bar{x})$ la densidad.

Y por último, H_{d-b} es la interacción entre los electrones y el fondo positivo:

$$H_{d-b} = -e^2 \sum_{i=1}^N \int d\bar{x} \frac{\rho(\bar{x}) e^{-\alpha|\bar{x}-\bar{r}_i|}}{|\bar{x}-\bar{r}_i|} \quad (3.10)$$

Como es habitual en tratamientos de este tipo (recordar p.e. la deducción formal de la serie de Goldstone y Brueckner), la exponencial se introduce para evitar las divergencias que surgen al considerar separadamente los tres términos del Hamiltoniano. Sólo al final del tratamiento, haciendo el límite $\alpha \rightarrow 0$, se elimina de las ecuaciones dicha exponencial.

Para una distribución de carga uniforme con $\rho(x) = N/v$, H_b es una constante

$$H_b = \frac{1}{2} e^2 \frac{N}{v} \frac{4\pi}{\alpha^2} \quad (3.11)$$

La cantidad H_b/N diverge cuando $\alpha \rightarrow 0$ a causa del largo rango del potencial de Coulomb.

El operador H_{d-b} es un operador de una partícula, pues actúa sobre cada electrón, e igualmente es otra constante

$$\begin{aligned}
 H_{d-b} &= -e \sum_{i=1}^N \frac{N}{v} \int d\bar{x} \frac{e^{-\alpha|\bar{x} - \bar{r}_i|}}{|\bar{x} - \bar{r}_i|} \\
 &= -e \frac{2}{v} \frac{N}{\alpha^2} \frac{4\pi}{\alpha^2}
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

luego es otra constante. Así

$$H = H_d - \frac{1}{2} e \frac{2}{v} \frac{N}{\alpha^2} \frac{4\pi}{\alpha^2} \tag{3.13}$$

y todos los efectos de interés físico se encuentran en

H_d que, a efectos de un tratamiento perturbativo puede ser escrito como

$$H_d = H_0 + H' \tag{3.14}$$

con

$$H_0 = T \quad \text{y} \quad H' = V \tag{3.15}$$

Con esta partición, las soluciones de orden cero son ondas planas

$$\Psi_{\kappa,\lambda}(\bar{x}) = v^{-1/2} e^{i\bar{k} \cdot \bar{x}} \varphi_\lambda = |\bar{k}, \lambda \rangle \tag{3.16}$$

siendo v el volumen de la red y η_{λ} la f. de o. de spin, α ó β .

Las condiciones de contorno de periodicidad, fijan los valores de k_i .

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L} \quad / \quad i = x, y, z \quad (3.17)$$

$y \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

y los términos de energía cinética y energía potencial que aparecerán en la serie perturbativa vendrán dados, respectivamente, por

$$\begin{aligned} \langle \bar{k}_1, \lambda_1 | T | \bar{k}_2, \lambda_2 \rangle &= (2m\nu)^{-1} \int d\bar{x} e^{-i\bar{k}_1 \bar{x}} \eta_{\lambda_1} (-\hbar \nabla^2) e^{-i\bar{k}_2 \bar{x}} \eta_{\lambda_2} \\ &= \frac{-\hbar k_2^2}{2m\nu} \delta_{\lambda_1, \lambda_2} \int d\bar{x} e^{i(\bar{k}_2 - \bar{k}_1) \bar{x}} = \frac{\hbar k_2^2}{2m} \delta_{\lambda_1, \lambda_2} \delta_{\bar{k}_1, \bar{k}_2} \quad (3.18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \bar{k}_1, \lambda_1, \bar{k}_2, \lambda_2 | V | \bar{k}_1, \lambda_1, \bar{k}_2, \lambda_2 \rangle &= -\frac{e^2}{\nu^2} \iint d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 e^{-i\bar{k}_1 \bar{x}_1} \eta_{\lambda_1}^{(1)} e^{-i\bar{k}_2 \bar{x}_2} \eta_{\lambda_2}^{(2)} \\ &\quad \frac{e^{-\alpha|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}}{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|} e^{i\bar{k}_1 \bar{x}_1} \eta_{\lambda_1}^{(1)} e^{i\bar{k}_2 \bar{x}_2} \eta_{\lambda_2}^{(2)} \quad (3.19) \end{aligned}$$

Haciendo $\bar{x} = \bar{x}_1 + \bar{x}_2$ $e^{-\bar{y}} = \bar{x}_1 - \bar{x}_2$

$$\begin{aligned}
 \langle V \rangle &= \frac{e^2}{v^2} \int d\bar{x} e^{-\alpha(\bar{k}_1 + \bar{k}_2 - \bar{k}_3 - \bar{k}_4)\bar{x}} \int d\bar{y} e^{i(\bar{k}_3 - \bar{k}_4)\bar{y}} e^{-\alpha\bar{y}} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \sum_{\lambda_3, \lambda_4} \\
 &= \frac{e^2}{v} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \sum_{\lambda_3, \lambda_4} \delta_{\lambda_1 + \lambda_2, \lambda_3 + \lambda_4} \frac{4\pi}{(\bar{k}_1 - \bar{k}_3)^2 + \alpha^2} \quad (3.20)
 \end{aligned}$$

La conservación del momento nos limita el conjunto k de cuatro a tres:

$$\begin{aligned}
 \bar{k}_1 &= \bar{k} + \bar{a} & \bar{k}_3 &= \bar{k} \\
 \bar{k}_2 &= \bar{p} - \bar{a} & \bar{k}_4 &= \bar{p}
 \end{aligned} \quad (3.21)$$

de forma que satisficieran la igualdad

$$\bar{k}_1 + \bar{k}_2 = \bar{k}_3 + \bar{k}_4 \quad (3.22)$$

$\hbar(\bar{k}_1 - \bar{k}_3) = \hbar\bar{a}$ es el momento transferido en una interacción de dos partículas.

Con esto, el operador energía potencial se puede escribir como:

$$\hat{V} = \frac{e^2}{2v} \sum_{\bar{k}, \bar{p}, \bar{q}} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{4\pi}{\alpha^2 + \alpha^2} a_{\bar{k} + \bar{q}, \lambda_1}^+ a_{\bar{p} - \bar{q}, \lambda_2}^+ a_{\bar{p}, \lambda_3} a_{\bar{k}, \lambda_4} \quad (3.23)$$

Es conveniente la separación de $\langle V \rangle$ en dos términos correspondientes a valores de $\alpha = 0$ y $\alpha \neq 0$.

$$\langle V \rangle_{\alpha} = \frac{e^2}{2v} \sum_{\vec{k}, \vec{p}, \vec{q}} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{4\pi}{\alpha^2 + \alpha^2} a_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda_1}^+ a_{\vec{p}-\vec{q}, \lambda_2}^+ a_{\vec{p}, \lambda_2} a_{\vec{k}, \lambda_1} \quad (3.24)$$

$$\langle V \rangle_0 = \frac{e^2}{2v} \sum_{\vec{k}, \vec{p}} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{4\pi}{\alpha^2} a_{\vec{k}, \lambda_1}^+ a_{\vec{p}, \lambda_2}^+ a_{\vec{p}, \lambda_2} a_{\vec{k}, \lambda_1} \quad (3.25)$$

tal que $\sum^{\prime} \Rightarrow \alpha \neq 0$

El segundo término se puede reescribir como

$$\langle V \rangle_0 = \frac{e^2}{2v} \frac{4\pi}{\alpha^2} (\hat{N}^2 - \hat{N}) \quad (3.26)$$

a partir de las relaciones de anticonmutación y considerando que el operador de número se puede expresar como

$$\hat{N} = \sum_{\vec{r}} c_{\vec{r}}^{\dagger} c_{\vec{r}} = \sum_{\vec{r}} \hat{n}_{\vec{r}} \quad (3.27)$$

y como el número de estados es fijo, se puede reemplazar \hat{N} por su autovalor, quedando

$$\langle V \rangle_0 = \frac{e^2 N^2}{2v \alpha^2} - \frac{e^2 N}{2v \alpha^2} \quad (3.28)$$

La primera parte nos anula el segundo término de la ec. 3.13, y la segunda representa una energía por partícula, que se anula al considerar las condiciones límite del problema

($L \rightarrow \infty$ y $\alpha \rightarrow 0$)

El Hamiltoniano, tras reescalar las variables por r_0 , queda escrito como

$$H = \frac{e^2}{a_0 r_s^2} \left(\sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{1}{2} \bar{k}^2 a_{\vec{k}, \lambda}^+ a_{\vec{k}, \lambda} + \frac{r_s}{2v} \sum_{\vec{k} \vec{p} \vec{q}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \frac{4\pi}{\Omega^2} \right. \\ \left. a_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda_1}^+ a_{\vec{p}-\vec{q}, \lambda_2}^+ a_{\vec{p}, \lambda_2} a_{\vec{q}, \lambda_1} \right) \quad (3.29)$$

tal que

$$v = r_0^{-3} v \quad K = r_0 K \quad P = r_0 P \quad Q = r_0 Q$$

donde se ha tenido en cuenta que $N/v = \text{cte}$, $v = \frac{3\pi}{4} r_0^3 N$, y r_0 es el espacio interpartículas, que en u.a. es $r_s = r_0/a_0$ que, como señala Wigner, debe estar íntimamente relacionado con la densidad electrónica del sistema.

Esta ecuación permite tratar a la energía potencial como una pequeña perturbación para $r_s \rightarrow 0$ (alta densidad electrónica), reescribiendo el hamiltoniano como

$$H_0 = \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\vec{k}, \lambda}^+ a_{\vec{k}, \lambda} \quad (3.30)$$

$$H' = \frac{e^2}{2v} \sum_{\vec{k} \vec{p} \vec{q}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \frac{4\pi}{\Omega^2} a_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda_1}^+ a_{\vec{p}-\vec{q}, \lambda_2}^+ a_{\vec{p}, \lambda_2} a_{\vec{q}, \lambda_1} \quad (3.31)$$

donde H_0 representa el sistema de Fermi no interaccionante y H' es la perturbación.

Consideremos la función de onda normalizada, del estado fundamental $|F\rangle$. Tenemos que sólo puede haber dos partículas con un mismo momento (para el caso de fermiones), y existirá un momento máximo al que se llama 'momento de Fermi' $p_F = \hbar k_F$. Vamos a estudiar las contribuciones de orden cero y primer orden, a través de los elementos de matriz $\langle F|H_0|F\rangle$ y $\langle F|H'|F\rangle$. La suma de ambos da las energías de Fermi e intercambio (o equivalentemente, la energía H.F.)

El valor esperado de k_F se obtiene a partir del valor de expectación del operador de número en el estado fundamental

$$k_F = \left(\frac{3 \pi N}{4v} \right)^{1/3} = 1.92 r_0^{-1} \quad (3.32)$$

La energía cinética del gas de electrones por partícula es:

$$E^0 = \langle F | H_0 | F \rangle = \frac{e^2}{2a_0} \frac{2.21}{r_s^2} \quad (3.33)$$

Por otra parte

$$E^{(1)} = \langle F | H' | F \rangle = \frac{e}{2v} \sum_{\vec{k}, \vec{p}, \vec{q}} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{4\pi}{R^2} \langle F | a_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda_1}^{\dagger} a_{\vec{p}-\vec{q}, \lambda_2}^{\dagger} a_{\vec{p}, \lambda_2} a_{\vec{k}, \lambda_1} | F \rangle \quad (3.34)$$

Los niveles \bar{p}, λ_2 y \bar{k}, λ_1 , deben estar ocupados en el estado fundamental $|F\rangle$, al igual que los estados $(\bar{k} + \bar{q}), \lambda_1$ y $(\bar{p} - \bar{q}), \lambda_2$.

Existen por lo tanto sólo dos posibilidades:

$$\begin{aligned} \bar{k} + \bar{q}, \lambda_1 &= \bar{k}, \lambda_1 & \bar{k} + \bar{q}, \lambda_1 &= \bar{p}, \lambda_1 \\ & & & \\ & & & \\ \bar{p} - \bar{q}, \lambda_2 &= \bar{p}, \lambda_2 & \bar{p} - \bar{q}, \lambda_2 &= \bar{k}, \lambda_2 \end{aligned} \quad (3.35)$$

La primera implica $q = 0$ que son los términos excluidos de la suma, luego quedan sólo sumandos del tipo

$$\begin{aligned} & \sum_{\bar{k}+\bar{q}, \bar{p}} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \langle F | a_{\bar{k}+\bar{q}, \lambda_1}^+ a_{\bar{p}-\bar{q}, \lambda_2}^+ a_{\bar{p}, \lambda_2} a_{\bar{k}, \lambda_1} | F \rangle \\ &= - \sum_{\bar{k}+\bar{q}, \bar{p}} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \langle F | \hat{n}_{\bar{k}+\bar{q}, \lambda_1} \hat{n}_{\bar{k}, \lambda_1} | F \rangle \\ &= - \sum_{\bar{k}+\bar{q}, \bar{p}} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \Theta(k_F - |\bar{k} + \bar{q}|) \Theta(k_F - k) \end{aligned} \quad (3.36)$$

con

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (3.37)$$

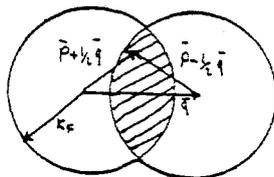
Con lo que se garantiza considerar solo niveles ocupados en el estado fundamental. Así:

$$\begin{aligned}
 E^{(4)} &= - \frac{e^2}{2v} \sum_{\lambda_1} \sum_{\bar{k}, \bar{q}} \frac{4\pi}{a^2} \theta(k_F - |\bar{k} + \bar{a}|) \theta(k_F - k) \\
 &= - \frac{e^2 4\pi v}{2v (2\pi)^6} \int d\bar{k} d\bar{a} a^{-2} \theta(k_F - |\bar{k} + \bar{a}|) \theta(k_F - k)
 \end{aligned} \tag{3.38}$$

o definiendo $\bar{P} = \bar{k} + (1/2)\bar{a}$

$$\begin{aligned}
 E^{(4)} &= - 4\pi e^2 v (2\pi)^{-6} \int d\bar{a} a^{-2} \int d\bar{P} \theta(k_F - |\bar{P} + 1/2\bar{a}|) \\
 &\quad \theta(k_F - |\bar{P} - 1/2\bar{a}|)
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

donde la región de integración es la sombreada de la siguiente figura:



$$\text{REGION} \begin{cases} |\bar{P} + 1/2\bar{a}| < k_F \\ |\bar{P} - 1/2\bar{a}| < k_F \end{cases}$$

La integral respecto a \bar{P} da:

$$\frac{4\pi}{3} k_F^3 \left(1 - \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x^3 \right) \theta(1-x) \tag{3.40}$$

con

$$x = \frac{a}{2k_F}$$

Así se alcanza finalmente a primer orden

$$\begin{aligned}
 E^{(1)} &= -4\pi e^2 v \int_0^1 d x \left(1 - \frac{3}{2} x + \frac{1}{2} x^3 \right) \\
 &= \frac{e^2}{2 \epsilon_0} \frac{N}{r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right) \frac{3}{2\pi} = \frac{e^2}{2 \epsilon_0} N \frac{0.916}{r_s} \quad (3.41)
 \end{aligned}$$

Es decir, hasta orden 1, la energía por partícula, para alta densidad, vendrá dada por la expresión

$$E = \left(\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + \dots \right) R_y. \quad (3.42)$$

El resto de los términos introducen elementos de matriz de H' entre niveles de hueco y partícula en el estado fundamental y todos ellos suman lo que se conoce como E_c en el trabajo de Wisner. A orden dos aparecerán términos del tipo

$$\langle H' \rangle^{(2)} = - \frac{e^2}{2v} \sum_{\substack{\vec{k} < \vec{k}_F \\ \vec{r} > \vec{k}_F}} \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{4\pi}{q^2} \langle F | a_{\vec{k}, \lambda}^+ a_{\vec{r}-\vec{q}, \lambda'}^+ a_{\vec{r}, \lambda} a_{\vec{k}, \lambda'} | F \rangle \quad (3.43)$$

Adoptando el mismo procedimiento seguido precedentemente, la corrección de segundo orden se puede escribir como

$$E^{(2)} = \frac{N e^2}{2 a_0} (E_2^a + E_2^b) \quad (3.44)$$

con,

$$E_2^a = - \frac{3}{8 \pi^5} \int \frac{d\bar{a}}{a^4} \int_{|\bar{k}+\bar{q}|>1} d\bar{k} \int_{|\bar{p}+\bar{q}|>1} d\bar{p} \frac{\Theta(1-k) \Theta(1-p)}{\bar{a}^2 + \bar{a}(\bar{k} + \bar{p})} \quad (3.45)$$

$$E_2^b = \frac{3}{16 \pi^5} \int \frac{d\bar{a}}{a^2} \int_{|\bar{k}+\bar{q}|>1} d\bar{k} \int_{|\bar{p}+\bar{q}|>1} d\bar{p} \frac{\Theta(1-k) \Theta(1-p)}{(\bar{a}+\bar{k}+\bar{p})^2 [\bar{a}^2 + \bar{a}(\bar{k}+\bar{p})]} \quad (3.46)$$

Su resolución de la contribución de orden dos a la energía de correlación, que por partícula vale

$$E^{(2)} = -\frac{2}{\pi^2} (1 - \ln 2) \ln r_s + \frac{e^2}{2a_0} E_2^b \quad \text{Ry.} \quad (3.47)$$

Makes [54] fue el primero en obtener el valor de E_2^b , (-0.128), siendo Gell-Mann y Brueckner [55] los que evalúan exactamente dicho término con el resultado de -0.096 ± 0.002 (El error se debe a la utilización del método Monte Carlo para su evaluación).

En 1959 DuBois [56] introduce la corrección de orden tres en la serie perturbativa:

$$E^{(3)} = r_s (0.0049 \ln r_s + D) \quad (3.48)$$

siendo D una constante que no determina.

Carr y Maradudin [57] repiten la obtención de esta corrección, mejorando el coeficiente de $r_s \ln r_s$ y evaluando la constante D.

$$E_c = (0.0622 \ln r_s - 0.096) + (0.018 r_s \ln r_s - 0.02 r_s) + \frac{2}{r_s} + \frac{2}{r_s \ln r_s} \quad (3.49)$$

todo ello en Rydbergs.

La energía de correlación, para un gas de electrones uniforme y de alta densidad, queda fijada, hasta tercer orden y en unidades atómicas, por la ecuación:

$$E_c^h = 0.0311 \ln r_s - 0.048 + 0.009 r_s \ln r_s - 0.01 r_s \quad (3.50)$$

III.3 ECUACIONES PARA UN GAS DE ELECTRONES UNIFORME A BAJA DENSIDAD.

El tratamiento ha sido también realizado para el mismo sistema en la región de bajas densidades, aproximando el modelo a una red cúbica centrada en el centro con una densidad próxima a cero [58]. En este caso, el tratamiento perturbativo adoptado precedentemente no es adecuado ya que el elevado valor que debe tener r_s , hace que el término de perturbación pase a ser más importante que el orden cero.

Por esta causa el enfoque que se adopta es esencialmente distinto. Se supone a los electrones con energía cinética despreciable y así la correlación se traduce en pequeñas oscilaciones alrededor de sus posiciones de equilibrio, obtenidas en la aproximación H.F.. Esta condición se introduce también posteriormente y al igual que en la obtención de la expresión para la zona de altas densidades, la ecuación final, hasta orden tercero, fue obtenida por aportaciones sucesivas de diversos autores [58-60], siendo su expresión

$$E_c = -0.438 \frac{1}{r_s^4} + 1.325 \frac{1}{r_s^{3/2}} - 1.47 \frac{1}{r_s^2} - 0.4 \frac{1}{r_s^{5/2}} \text{ u.a.} \quad (3.51)$$

III.4 ECUACIONES DE CARR - GORDON - KIM

Gordon y Kim [61] definen tres zonas, la de alta densidad con $r_s < 0.7$ u.a., la de baja densidad, $r_s > 10$ u.a. y a partir de las ec. (3.50) y (3.51) proponen un expresión para el cálculo de la E_c en las zonas de densidad media, interpolando logarítmicamente entre $r_s = 0.7$ y $r_s = 10$

$$E_c \approx E_c(0.7) + \frac{E_c(10) - E_c(0.7)}{\ln 10 - \ln 0.7} (\ln r_s - \ln 0.7)$$

$$\approx -0.06156 + 0.01898 \ln r_s \text{ u.a.} \quad (3.52)$$

con lo que tenemos definido un funcional de E_c en todos los rangos de densidades.

Las ecuaciones (3.50), (3.51) y (3.52), surtidas del modelo del gas uniforme de electrones sobre un fondo de carga positiva, fueron probadas sobre sistemas atómicos por Kim y Gordon [62], obteniendo valores de la E_c mucho mayores que los experimentales (un factor de tres para átomos ligeros, con tendencia a ser el doble cuando el número de electrones aumenta). Este problema se ha tratado de obviar por McKelvey y Streitwieser [63], sin más que dividir las expresiones entre 2, con lo que se tiene el funcional denominado C.G.K./2.

Sobre el exceso de energía de correlación que se obtiene al aplicar el modelo del gas de electrones, se han pronunciado diversos autores [63,64], entre cuyos planteamientos se encuentran los siguientes. En primer lugar, tenemos que la aproximación de gas de electrones procede de un modelo estadístico y como tal debe presentar un buen comportamiento promediado, pero no tiene por que comportarse bien localmente, lo que explicaría en cierta medida la mejora de los resultados con el aumento del número de electrones.

De otro lado, se considera una densidad electrónica homogénea, y se calcula la correlación entre diferentes partes de esa densidad. Esta es una representación deficiente para la distribución electrónica en un átomo o molécula y así, no extraña que la E_c calculada para el átomo de hidrógeno sea distinta de cero.

III.5 ECUACION DE MA Y BRUECKNER

Ma y Brueckner proponen introducir una variación suave en la densidad, para el modelo del gas de electrones a altas densidades [65], formulando el problema en términos de encontrar la respuesta de un gas de electrones ante un campo electrostático débil. De esta forma se pretende tomar en consideración los efectos de inhomogeneidad en el gas de electrones.

El carácter débil del campo aplicado permite recurrir al método perturbativo, arrancando de una solución en la que ya se encuentra incluida la correlación del gas homogéneo E_0^c . La correlación total se expresa, de esta forma, como:

$$E_c = \int E_0^c(\rho) dV + \Delta E_c \quad (3.53)$$

El tratamiento conduce a escribir la corrección E_c como un desarrollo en serie de potencias del gradiente de la densidad

$$\Delta E_c = \int B(\rho) |\nabla \rho|^2 + O(|\nabla \rho|^4) \quad (3.54)$$

La obtención de $B(\rho)$, en el trabajo de Ma y Brueckner, supone un procedimiento complicado y laborioso, haciendo uso frecuente de las técnicas diagramáticas. El resultado final es la expresión:

$$E = (8.470 \cdot 10^{-3} R\psi) \int \rho^{-4/3} |\nabla \rho|^2 d\psi \quad (3.55)$$

más términos de orden superior no considerados.

Al aplicar la teoría a sistemas atómicos, encuentran que en todos los casos se sobreestima la correlación, siendo aproximadamente cinco veces mayor que la E_c exacta. Este comportamiento se interpreta en base a que el gradiente de la densidad en átomos es tan grande que su expansión en serie de potencias diverse.

Apoyándose en la expresión obtenida precedentemente para E_c , proponen una ecuación semiempírica de la forma

$$E_c = \int f(\rho, |\nabla \rho|^2) d\psi \quad (3.56)$$

con

$$f(\rho, |\nabla \rho|^2) = E_c^0(\rho) / [1 - B(\rho) |\nabla \rho|^2 / (\psi E_c^0(\rho))]^\psi \quad (3.57)$$

donde ' ψ ' es un parámetro ajustable, mayor que cero, obteniendo una buena concordancia con los valores experimentales del O, Ne, Na, Ar y K para $\psi = 0.32$.

Una conclusión importante de este trabajo es que la expansión en potencias del gradiente de la densidad no puede ser utilizada para átomos, a menos que se considere formalmente hasta orden infinito; y que el apantallamiento debido al movimiento colectivo de los electrones no es tan

importante como en un gas de electrones, porque el pequeño tamaño efectivo del átomo trunca la correlación a largo rango entre electrones.

III.6 ECUACIONES DE GOMBAS

El método consistente en interpolar las expresiones de la E_c para gases de electrones uniformes a alta y baja densidad, ya fue considerado en 1949 por Gombas [66], el cual combina analíticamente las expresiones dadas por Wisner [58] para gases a baja densidad, y la proporcionada por Pines [67] Gell-Mann y Brueckner [55] para altas densidades, obteniendo una única ecuación integrada para la E_c :

$$E_c = \int \rho \left(a_1 \rho^{1/3} + a_2 \rho^{1/3} \right)^{-1} + b_1 \ln(1 + b_2 \rho^{1/3}) \, dV \quad (3.58)$$

donde

$$\begin{array}{ll} a_1 = 0.0357 & a_2 = 0.0562 \\ b_1 = 0.0311 & b_2 = 2.39 \end{array}$$



III.7 ECUACIONES DE LIE - CLEMENTI

Lie y Clementi [68] analizan el comportamiento de la ecuación de Gombas en su aplicación a átomos y moléculas. Entre los hechos constatados, destacan que el valor de a óptimo varía con la serie He - Ne, si bien la variación disminuye con el aumento del número de electrones. Además,

dicho valor óptimo de a_1 , para un mismo sistema, depende del estado electrónico.

Sobre estas bases pretenden adaptar la ecuación de Gombas a átomos y moléculas de la siguiente forma:

Las constantes a_1 y b_1 se hacen iguales y se determinan de forma que la E_c calculada para el Ne sea igual al valor experimental. La constante a se incrementa hasta el valor 1.2; a fin de aproximar la E_c para sistemas atómicos con pocos electrones, tales como el He y el Be.

En orden a introducir la diferenciación entre capas abiertas y cerradas, considerando que la correlación intracapas es, en general, mayor que la correlación intercapas, y con el objetivo de que un electrón de un orbital simplemente ocupado no contribuya a la E_c con tanto peso como otro de un orbital doblemente ocupado, introducen el concepto de 'densidad modificada'

$$\rho_m = \sum_i \bar{n}_i \rho_i$$

$$\bar{n}_i = n_i \exp[-0.5(2 - n_i)^2] \quad (3.60)$$

siendo n_i el número de ocupación del orbital, y el valor -0.5 de la exponencial se obtiene al fijar la E_c para el estado 2P del átomo de Fluor.

La expresión para la energía de correlación queda como sigue:

$$E_c = \int 0.02096 \left(1.2 + \rho_m^{1/3} \right) \rho_m^{1/3} dV + \int 0.02096 \ln(1 + 2.39 \rho_m^{1/3}) \rho_m^{1/3} dV \quad (3.61)$$

III.8 METODO L.S.D.

Todos estos intentos de encontrar una expresión para la E_c de un sistema atómico o molecular como un funcional de la densidad, quedaron teóricamente justificados con los teoremas de Hohenberg, Kohn y Sham [69-71]. Estos autores, para un gas de electrones inhomogéneo, establecen que todas las propiedades del estado fundamental son funcionales de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, y que, cuando el sistema se encuentra sometido a un potencial externo $V(\vec{r})$, la energía se puede escribir como

$$E(\rho) = \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (3.62)$$

donde $F[\rho(\vec{r})]$ es un funcional universal de $\rho(\vec{r})$ independiente del potencial $V(\vec{r})$.

Sobre la base de estos teoremas Sham y Kohn [71] derivan unas ecuaciones autoconsistentes, dentro del modelo de partículas independientes, considerando un potencial local de

intercambio-correlación

$$(-\nabla^2 + V_H(\rho; \vec{r})) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.63)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i f_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.64)$$

tal que 'i' es el usual conjunto de números cuánticos, y f_i es el número de ocupación (cero o uno) para el orbital $\Psi_i(\vec{r})$ de modo que

$$\sum_i f_i = N = \text{Número de electrones}$$

El potencial efectivo de una partícula es

$$V_{eff}[\rho, \vec{r}] = -\frac{Z}{r} + 2 \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}[\rho, \vec{r}] \quad (3.65)$$

con

$$V_{xc}[\rho, \vec{r}] = \frac{\delta \text{Exc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.66)$$

siendo Exc el funcional de la Energía de intercambio-correlación.

Estas ecuaciones son conocidas por la aproximación de densidad local (LD), las cuales en principio deberían llevar a la obtención de la energía exacta.

El problema central de esta teoría estriba en la determinación del funcional $\text{Exc}[\rho]$, que, en principio, es desconocido para un sistema inhomoséneo de electrones interaccionantes. Para aproximar este funcional se ha echado mano de las ya vistas ecuaciones de un gas homogeneo, las cuales se han parametrizado. Centrándonos en la parte correspondiente a la Ec, tenemos una primera parametrización debida a Hedin y Lundqvist [72], que escriben

$$\epsilon_c(r_s) = -C \left\{ (1 - z)^{\frac{3}{2}} \ln(1 + 1/z) + z/2 - z^2 - 1/z \right\} \text{Ryd} \quad (3.67)$$

con $C = 0.045$; $z = r_s/A$; $A = 21$

Posteriormente Barth y Hedin [73] generalizan la teoría de Hohenberg, Kohn y Sham para el caso de polarización de spin (L.S.D.), aportando una nueva forma parametrizada del funcional

$$\epsilon_c(r_s) = \{ \epsilon_c^P - (\epsilon_c^F - \epsilon_c^P) f(x) \} \quad (3.68)$$

donde el superíndice P indica el estado paramagnético, con $x = 1/2$, y el F, el estado ferromagnético, $x = 0$. La función $f(x)$ viene dada por

$$f(x) = [x^{4/3} - (1-x)^{4/3} - \epsilon] / (1 - \epsilon) \quad (3.69)$$

siendo $a = 2^{-1/3}$

$$E_c^I = -C_I (1 - z_I^3) \ln(1 + 1/z_I) + z_I/2 - z_I^{-1/3} \quad (3.70)$$

con $z_I = r / r_I$

$$r_p = 30$$

$$r_F = 75$$

$$C_p = 0.0504$$

$$C_F = 0.0254$$

Fue propuesta una nueva parametrización por Gunnarsson y Lundqvist [74] que difiere de las ecuaciones de Barth y Hedin en

$$f(x) = [(1+x)^{4/3} + (1-x)^{4/3} - 2] / [2^{4/3} - 2] \quad (3.71)$$

donde ahora $x = (\rho_+ - \rho_-) / \rho$ tal que ρ_+ y ρ_- son las densidades de electrones con spin alfa y beta respectivamente, y ρ la densidad total. Así mismo dan otros valores para las constantes

$$r_p = 11.4$$

$$r_F = 15.9$$

$$C_p = 0.0666$$

$$C_F = 0.0406$$

Existen otras parametrizaciones en la literatura, tales como las de Janak y col. [75] o la de Vosko y col. [76,77], sin embargo no parecen muy apropiadas para el tratamiento de

sistemas atómicos y moleculares, por lo que nos limitaremos a referenciarlas.

III.7 ECUACIONES DE STOLL - PAVLIDOU - PREUSS

Independientemente del acierto en la parametrización de este funcional, el método presenta dos problemas importantes:

Primero, el potencial de intercambio-correlación produce energías de correlación sobreestimadas por un factor aproximado de dos, y aunque en el caso de electrones de valencia se dan compensaciones que reducen ese error, para electrones de core se incrementa.

Segundo, el citado potencial local, depende de ρ_+ y ρ_- de forma complicada, existiendo integrales sobre este potencial que no pueden ser evaluadas analíticamente.

Stoll y col. [78] se plantean estos dos problemas, proponiendo para su resolución emplear la función densidad obtenida por métodos de partícula independiente, en general el H.F.-S.C.F., con lo que sólo se ha de evaluar una integral numérica una vez resuelto el problema S.C.F.. Para contrarrestar la sobreestimación de E_c , corrigen el funcional restando las contribuciones para electrones del mismo spin, con lo que

$$E_c = \int (\rho_+ + \rho_-) E_c(\rho_+, \rho_-) dv - \int E_c(\rho_+, 0) dv - \int E_c(0, \rho_-) dv \quad (3.72)$$

Aducen para ello que la correlación de intercambio (o de Fermi) ya esté introducida en gran medida en la función de onda de partícula independiente, como consecuencia de su antisimetría. El funcional al que aplican estas consideraciones es el de Gunnarsson y Lundqvist [74], que parece ser el más adecuado al estudio de átomos y moléculas [79,80].



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO IV

METODO DEL HUECO DE CORRELACION

En 1975 Colle y Salvetti [53] desarrollan un método para el cálculo de la energía de correlación, a partir de una función de onda obtenida en el modelo de partícula independiente. Dicho método surge de la conjunción de las ideas de Helleraas [44], es decir, de la consideración explícita de la distancia interelectrónica dentro de la función de onda, y de las aportaciones de Wisner [8] sobre la idea del 'hueco de correlación'. El enfoque adoptado por los autores difiere del usual en el sentido de no hacer uso del método perturbativo para la obtención de las correcciones a la energía, ni reparametrizar otras ya existentes, sino que a partir de la consideración de una función de onda correlada y teniendo en cuenta el concepto de hueco de Coulomb, dado por Wisner, llegan a una expresión para la E_c tal que conlleve una relación interelectrónica y una referencia explícita al volumen del hueco.

Por ser este método el único que lleve a un funcional sencillo que depende de la matriz de densidad de segundo orden, y ya que la correlación esté ligada, al menos, a pares de electrones, se llevará a cabo un análisis más detallado de él.

IV.1 FUNCION DE ONDA DE PARTIDA

Se parte de una f. de o. en el M.F.I., en concreto de la f. de o. H.F. monodeterminantal, sin que esto suponga, a priori, una limitación del método.

$$\Psi_{P.I.} = \Psi_{H.F.} (x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (4.1)$$

donde \bar{x}_i son las coordenadas espaciales y de spin del electrón i.

Proponen para la función correlada la forma

$$\Psi_{(1, 2, \dots, n)} = \Psi_{HF}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n) \prod_{i>j} (1 - \varphi(\bar{r}_i, \bar{r}_j)) \quad (4.2)$$

donde \bar{r}_i son las coordenadas espaciales del electrón i y definen la función $\varphi(\bar{r}_i, \bar{r}_j)$ como

$$\varphi(\bar{r}_i, \bar{r}_j) = \exp(-\beta^2 r^2) (1 - \Phi(\bar{R}) (1 + r/2)) \quad (4.3)$$

donde β es un parámetro y $\Phi(\bar{R})$ una función, ambos a

METODO DEL HUECO DE CORRELACION

Pag. IV-3

determinar. \bar{R} y r son el vector del centro de masas y la distancia interelectrónica respectivamente:

$$\bar{R} = (\bar{r}_i + \bar{r}_j) / 2 \quad \text{y} \quad r = \bar{r}_i - \bar{r}_j \quad (4.4)$$

Existen, y esto es una característica importante del método, que la f. de o. satisfaga la condición de cúspide frente a r , que, tal como fue demostrado por Kato [10], debe cumplir una función de onda aceptable.

$$\lim_{r \rightarrow 0} (1/\Psi) (\partial\Psi/\partial r) = 1/2 \quad (\text{Ver apéndice A})$$

Esta condición la introducen en forma semejante a la propuesta por Binsell [11], mediante el término $\Phi(\bar{R})(1+r/2)$. El papel de la exponencial consiste en provocar un rápido decrecimiento de la f. de o. con el aumento de r , haciendo que sea la función de partícula independiente la que rija a grandes distancias interelectrónicas, ya que entre los electrones i y j la correlación será despreciable.

Para el caso de dos electrones y cuando $r \rightarrow 0$, es fácil verificar que la función de onda correlada se reduce a :

$$\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \Psi_{\text{HF}}(\bar{x}_1, \bar{x}_2) \Phi(\bar{R}) \quad (4.5)$$

Y de aquí se infiere que el valor absoluto de la función $\Phi(R)$ ha de ser menor que la unidad, ya que la probabilidad de encontrar dos electrones muy próximos será menor si se obtiene con una función correlada que con otra H.F.

IV.2 CONSIDERACIONES PARA LA OBTENCIÓN DE β .-

La región en que $\varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \neq 0$, es decir la zona en que se considerará correlación entre los electrones i y j , dependerá del valor de β . Con el fin de obtener un valor razonable de β , Colle y Salvetti se ayudan del concepto del hueco de Coulomb. Como ya se indicó, el volumen del H. de C. es inversamente proporcional a la densidad ρ , estando ambas propiedades relacionadas por la masa promedio de electrones en dicho hueco k ,

$$\frac{4\pi}{3} r_{HC}^3 = V_{HC} = k \rho^{-1} \quad (4.6)$$

En un modelo totalmente correlacionado la k será mínima, es decir los electrones tenderán a no estar en el hueco, cuanto menos correlada sea la f. de o. empleada para representar un sistema, mayor será la constante k , que no podrá superar el valor de 1 ya que eso nos llevaría a tener dos electrones con el mismo spin muy próximos, lo que está impedido por el hueco de Fermi.

Si tal como hemos indicado, β modula las dimensiones del hueco, aceptando una simetría esférica para este, queda claramente identificada una relación directa entre dicho parámetro y el radio del hueco. Teniendo en cuenta además, que la exponencial en la ec. 4.3 debe ser adimensional, se deduce inmediatamente la relación $\beta \propto r_{HC}^{-1}$, de lo cual y junto a la ec. 4.6, se alcanza que β esté relacionada con la densidad por $\beta = \alpha \rho^{1/3}$, siendo α un parámetro a determinar. Esta expresión, alcanzada por razonamientos elementales, la obtienen los autores de la siguiente forma:

Calculan el volumen definido por la función $\exp(-\beta^2 r^2)$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} \exp(-\beta^2 r^2) r^2 dr = \frac{\pi^{3/2}}{\beta^3} \quad (4.7)$$

y lo hacen proporcional al hueco de Coulomb, pudiendo obtener así una expresión para β .

$$\frac{\pi^{3/2}}{\beta^3} = k \rho^{-1} \Rightarrow \beta = k^{-1/3} \pi^{1/2} \rho^{1/3} = \alpha \rho^{1/3} \quad (4.8)$$

El parámetro α podrá tener valores comprendidos entre $\alpha = \infty$ si $k = 0$ y $\alpha = 1.77$ si $k = 1$.

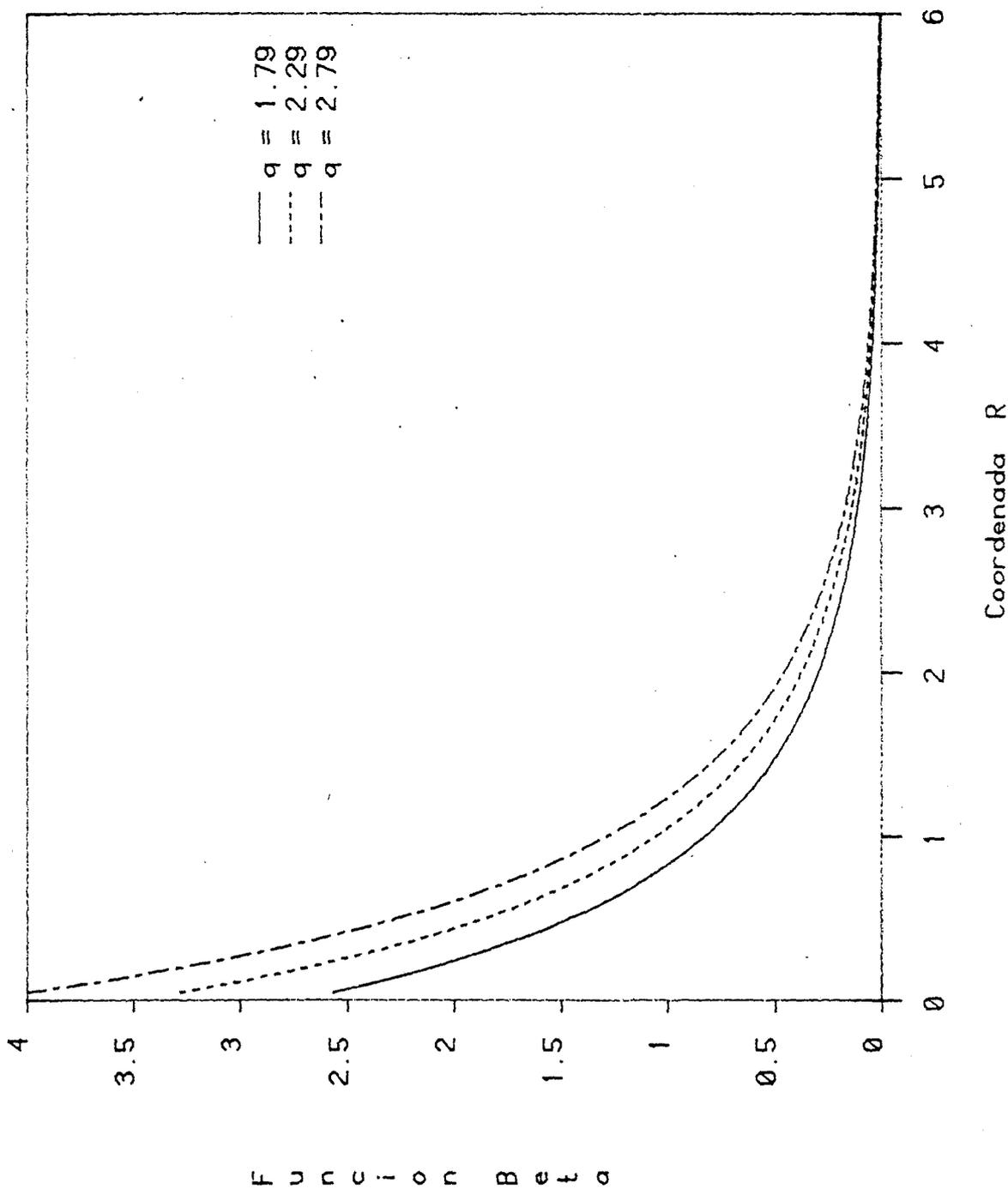
METODO DEL HUECO DE CORRELACION.

Pag. IV-6

En la figura IV.1 se representa β frente a R , para distintos valores de α , apreciándose que no hay una gran dependencia de β frente a este parámetro α , dentro del rango previsto por los autores.

METODO DEL HUECO DE CORRELACION

Figura IV.1.- Representación de $\beta(R)$ frente a R para varios valores de q .



IV.3 OBTENCION DE LA ENERGIA DE CORRELACION.-

Vamos a seguir detenidamente los pasos dados por C. y S. en la obtención de las expresiones finales de la Ec. Nuestro propósito es resaltar las simplificaciones y aproximaciones adoptadas, así como su posible influencia en los resultados.

La matriz de densidad de segundo orden se escribe como:

$$P(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2) = n(n-1) \int \Psi_{HF}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_n) \cdot (1 - \varphi(\bar{r}'_1, \bar{r}'_2)) \Psi(\bar{x}'_1, \bar{x}'_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_n) d\bar{r}_3 d\bar{r}_4 \dots d\bar{r}_n ds_1 \dots ds_n$$

$$\pi \prod_{i>j} (1 - \varphi(\bar{r}_i, \bar{r}_j)) \prod_{i>j} (1 - \varphi(\bar{r}'_i, \bar{r}'_j)) + \varphi(\bar{r}'_1, \bar{r}'_2) + \varphi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \varphi(\bar{r}'_1, \bar{r}'_2)$$

$$\pi \prod_{\substack{i>j>1 \\ i \neq 2}} (1 - \varphi(\bar{r}_i, \bar{r}_j) - \langle \bar{r}_i, \bar{r}_j \rangle + \langle \bar{r}_i, \bar{r}_j \rangle \langle \bar{r}_i, \bar{r}_j \rangle)$$

(4.9)

que una vez integrado el spin queda en la forma:

$$P(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2) = P_{2HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2) (1 - \varphi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) - \varphi(\bar{r}'_1, \bar{r}'_2) + \varphi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \varphi(\bar{r}'_1, \bar{r}'_2))$$

$$\pi \prod_{\substack{i>j>1 \\ i \neq 2}} (1 - \varphi(\bar{r}_i, \bar{r}_j) - \langle \bar{r}_i, \bar{r}_j \rangle + \langle \bar{r}_i, \bar{r}_j \rangle \langle \bar{r}_i, \bar{r}_j \rangle)$$

(4.10)

donde \bar{r}_i y \bar{r}_j son los valores medios de \bar{r}_i y \bar{r}_j .

Considerando que el valor medio de \bar{r}_i es grande en relación al r_{HC} , la función (\bar{r}_i, \bar{r}_j) será $\ll 1$, con lo que $P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2)$ se puede escribir como:

$$P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2) = P_{2HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2) (1 - \varphi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) - \varphi(\bar{r}'_1, \bar{r}'_2) + \varphi(\bar{r}_1, \bar{r}'_1) + \varphi(\bar{r}_2, \bar{r}'_2)) \quad (4.11)$$

Con esto, lo que se hace es desprestigiar la interacción de más de dos electrones entre sí, quedando clara la intención de este método de seguir dentro del modelo de pares.

Se supone también que la densidad del sistema esté bien representada por la densidad asociada a la f.de o. de P.I.:

$$P_1(\bar{r}, \bar{r}') = P_{1HF}(\bar{r}, \bar{r}') \quad (4.12)$$

y como

$$P_1(\bar{r}, \bar{r}') = \frac{1}{N-1} \int P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2) d\bar{r}_2 \quad (4.13)$$

se ha de verificar la igualdad:

$$\int P_{2HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2) (\varphi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) + \varphi(\bar{r}'_1, \bar{r}'_2) - \varphi(\bar{r}_1, \bar{r}'_1) - \varphi(\bar{r}_2, \bar{r}'_2)) d\bar{r}_2 = 0 \quad (4.14)$$

Esta suposición, muy razonable, simplifica notablemente el tratamiento del problema. Desarrollemos ahora el operador

hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{iJ} \epsilon_{iJ} \quad (4.15)$$

tal que

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \quad \text{y} \quad \epsilon_{iJ} = 1/r_{iJ} \quad (4.16)$$

$$\langle \sum_i h_i \rangle = \int_{x'_1=x_1} h_1 \rho_1(\bar{x}_1, \bar{x}'_1) d\bar{x}_1 \quad (4.17)$$

$$\langle \sum_{iJ} \epsilon_{iJ} \rangle = \int \epsilon_{12} \rho_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2; \bar{x}'_1, \bar{x}'_2) d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \quad (4.18)$$

y la energía se podrá escribir como

$$E = E_{HF} + \frac{1}{2} \int P_{2HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) [\varphi_{12}^2(\bar{r}_1, \bar{r}_2) - 2 \varphi_{12}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)] \frac{1}{r} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (4.19)$$

con lo que la E_c , que se define como ya dijimos por

$E_{EXACTA} - E_{HF}$, será

$$E_c = \frac{1}{2} \int P_{2HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) (\varphi_{12}^2(\bar{r}_1, \bar{r}_2) - 2 \varphi_{12}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)) \frac{1}{r} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (4.20)$$

El problema ha quedado reducido a conocer la expresión de $\varphi(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$, o lo que es lo mismo, de $\Phi(\bar{R})$

IV.4 OBTENCION DE LA FUNCION $\Phi(R)$.

La expresión de $\Phi(R)$ se deduce a partir de la condición $P_1 = P_1 P_1$. Sustituyendo en 4.14 $\varphi(\bar{r}_i, \bar{r}_j)$ por su expresión inicial y escribiendo todo en función de \bar{R} y \bar{r} queda:

$$\begin{aligned} & \int \Phi^2(R) P_{2HF}(\bar{R}+\bar{r}/2, \bar{R}-\bar{r}/2) \exp(-\beta^2 r^2) (1+r/2)^2 d\bar{r} \\ & + 2 \int \Phi(\bar{R}) P_{2HF}(\bar{R}+\bar{r}/2, \bar{R}-\bar{r}/2) \exp(-\beta^2 r^2) (1 - \exp(-\beta^2 r^2)) (1+r/2)^2 d\bar{r} \\ & - \exp(-\beta^2 r^2) (2 - \exp(-\beta^2 r^2)) P_{2HF}(\bar{R}+\bar{r}/2, \bar{R}-\bar{r}/2) d\bar{r} = 0 \end{aligned} \quad (4.21)$$

Considerando que la exponencial decrece rápidamente con r , interesan los intervalos de $r \rightarrow 0$; en estas condiciones $P_{2HF}(\bar{R}+\bar{r}/2; \bar{R}-\bar{r}/2) \rightarrow P_{2HF}(\bar{R}; \bar{R})$ y la integral puede aproximarse en la forma:

$$\begin{aligned} & \Phi^2(\bar{R}) \int \exp(-\beta^2 r^2) (1+r/2)^2 d\bar{r} + 2 \Phi(\bar{R}) \int \exp(-\beta^2 r^2) \\ & (1 - \exp(-\beta^2 r^2)) (1+r/2)^2 d\bar{r} \\ & - \int \exp(-\beta^2 r^2) (2 - \exp(-\beta^2 r^2)) d\bar{r} = 0 \end{aligned} \quad (4.22)$$

Al resolver esta integral para el intervalo $0 < r < \infty$ se obtiene:

$$\begin{aligned} \Phi^2(\bar{R}) & \left(\frac{3}{128} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\beta^2} + \frac{1}{8\beta} + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \right) + \\ \Phi(\bar{R}) & \left(\frac{3}{8\beta} - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) - \frac{\sqrt{\pi}}{2} + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} = 0 \end{aligned} \quad (4.23)$$

quedando $\Phi(\bar{R})$ como una función de β , y por lo tanto de la densidad electrónica en el punto \bar{R} , cuya solución es:

$$\Phi(\bar{R}) = \frac{\frac{3}{8\beta} + 0.572898 \pm \left(\frac{0.226395}{\beta^2} + \frac{0.579617}{\beta} + 0.785395 \right)^{1/2}}{\frac{0.05875}{\beta^2} + \frac{1}{4\beta} + 0.313328} \quad (4.24)$$

Con el fin de encontrar una función más simple, y considerando que

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \Phi(\bar{R}) = 1.715 \beta \quad \lim_{\beta \rightarrow \infty} \Phi(\bar{R}) = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi} \beta} \quad (4.25)$$

aproximan Φ por la función

$$\Phi(\bar{R}) = \frac{\sqrt{\pi} \beta}{1 + \sqrt{\pi} \beta} \quad (4.26)$$

Es de resaltar que la integral de volumen

$$\int \varphi(\bar{r}, \bar{R}) d\bar{r} = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \varphi(\bar{r}, \bar{R}) d\bar{r} \quad (4.27)$$

isualada a cero, nos lleva a la misma expresión para

(R) :

$$4\pi \int r^2 \exp(-\beta r^2) (1 - \Phi(\bar{R}) (1+r/2)) dr = 0$$

$$-\frac{\pi^{3/2}}{\beta^3} - \Phi(\bar{R}) \frac{\pi^{3/2}}{\beta^3} - \Phi(\bar{R}) \frac{\pi}{\beta^4} = 0$$

$$-\frac{\pi}{\beta^3} [\pi^{1/2} - \Phi(\bar{R}) (\pi^{1/2} + 1/\beta)] = 0$$

La ecuación 4.26 es una excelente aproximación a la 4.24 (ver figura IV.2).

Los límites de $\Phi(\bar{R})$ satisfacen la condición ya señalada al considerar un sistema bielectrónico (ver ec. 4.5), en el sentido de no alcanzar valores superiores a la unidad, quedando este reservado al caso en que la correlación sea nula.

Así mismo, se aprecia con respecto a la variable R, que el radio del H.C., es decir, la zona en que $\varphi(r, R)$ es distinta de cero, es mayor a medida que R aumenta y los electrones están menos ligados por una carga positiva central, según se desprende de la fis. IV.3 y su proyección respecto a unos R determinados, en fis. IV.4.

METODO DEL HUECO DE CORRELACION

Pag. IV-14

Figura IV.2.- Valor de la función $\Phi(R)$ frente a β según las ecuaciones 4.24 y 4.26.

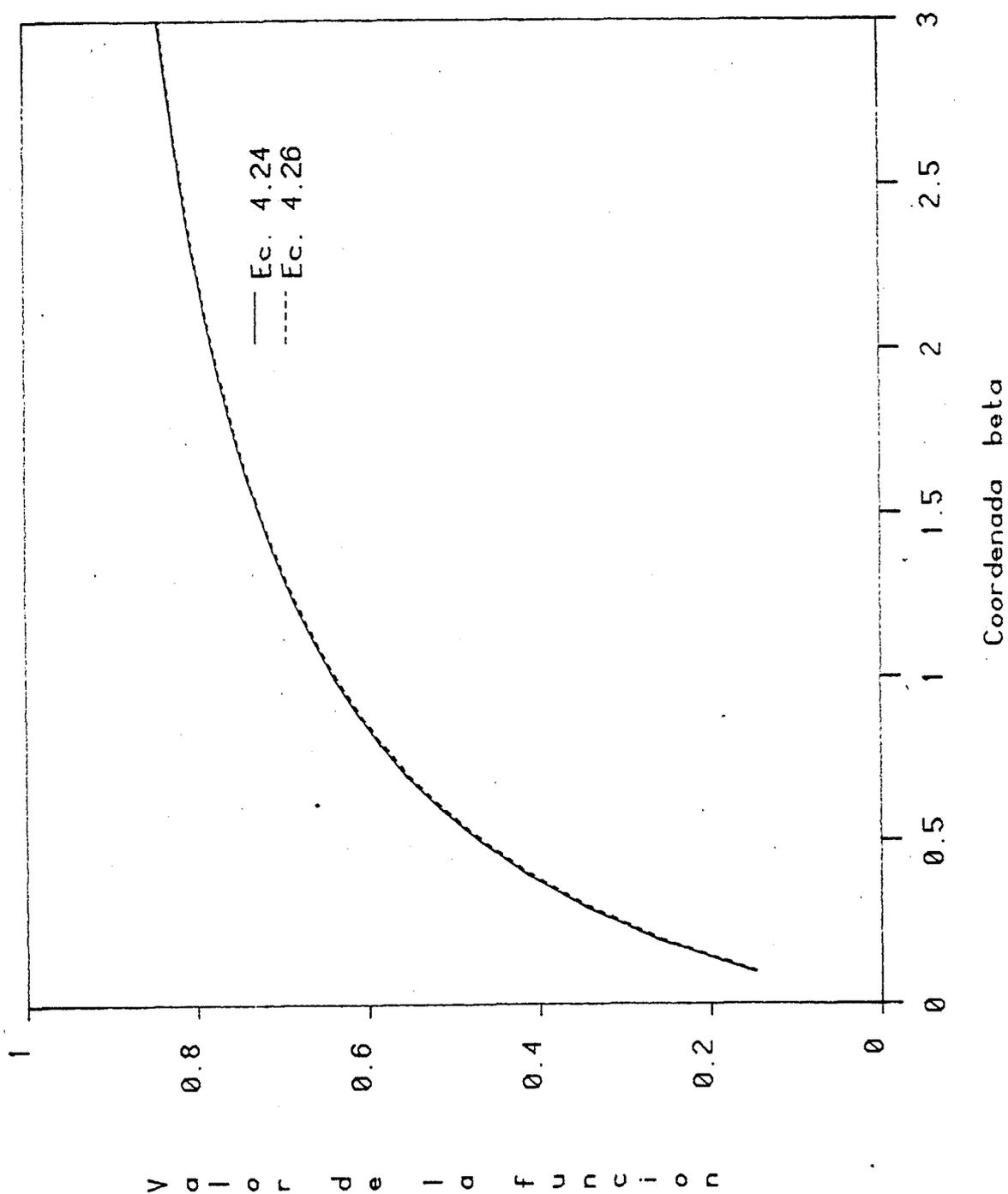


Figura IV.3.- Representación de la función $\varphi(r,R)$
para r y R comprendidos entre 0.0 y 6.1.

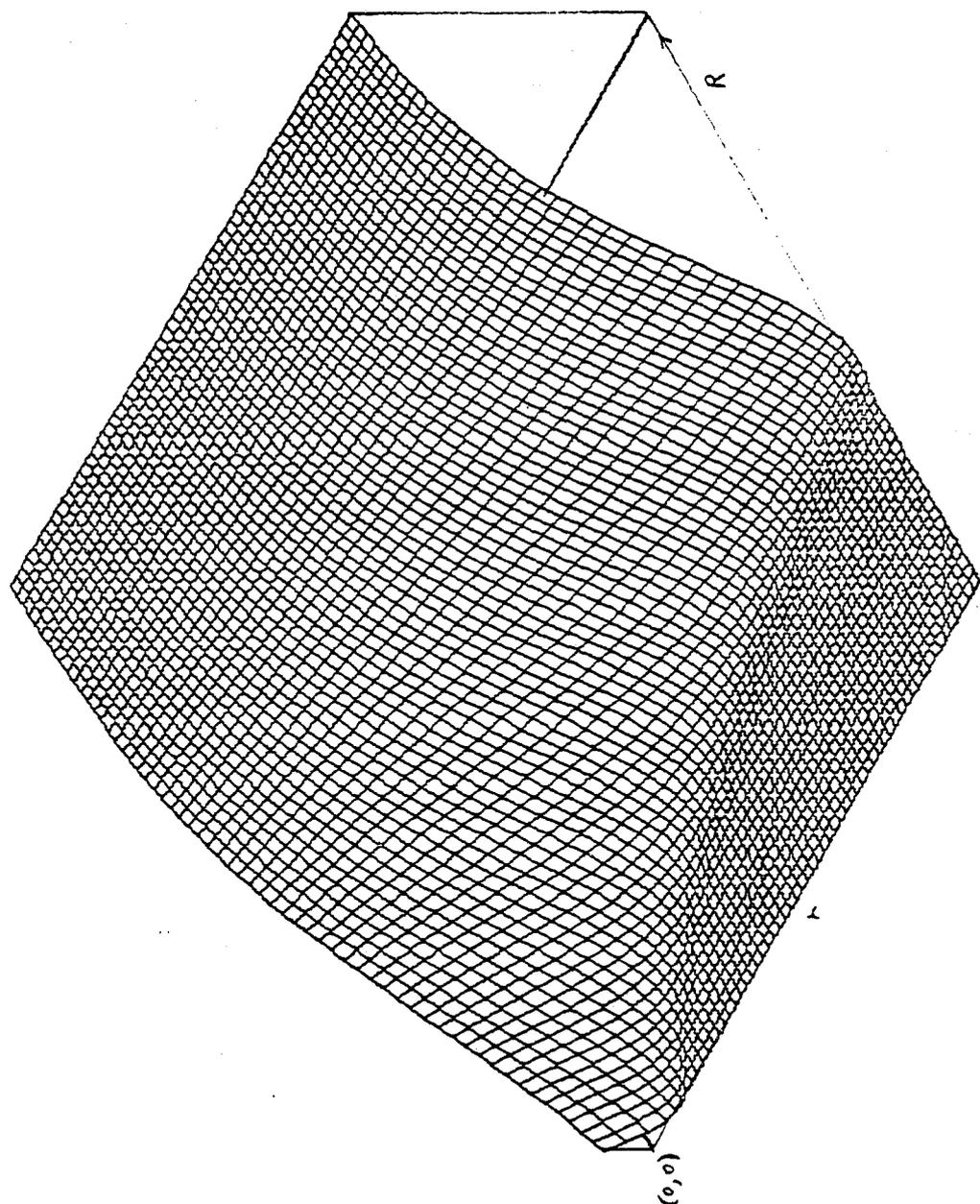
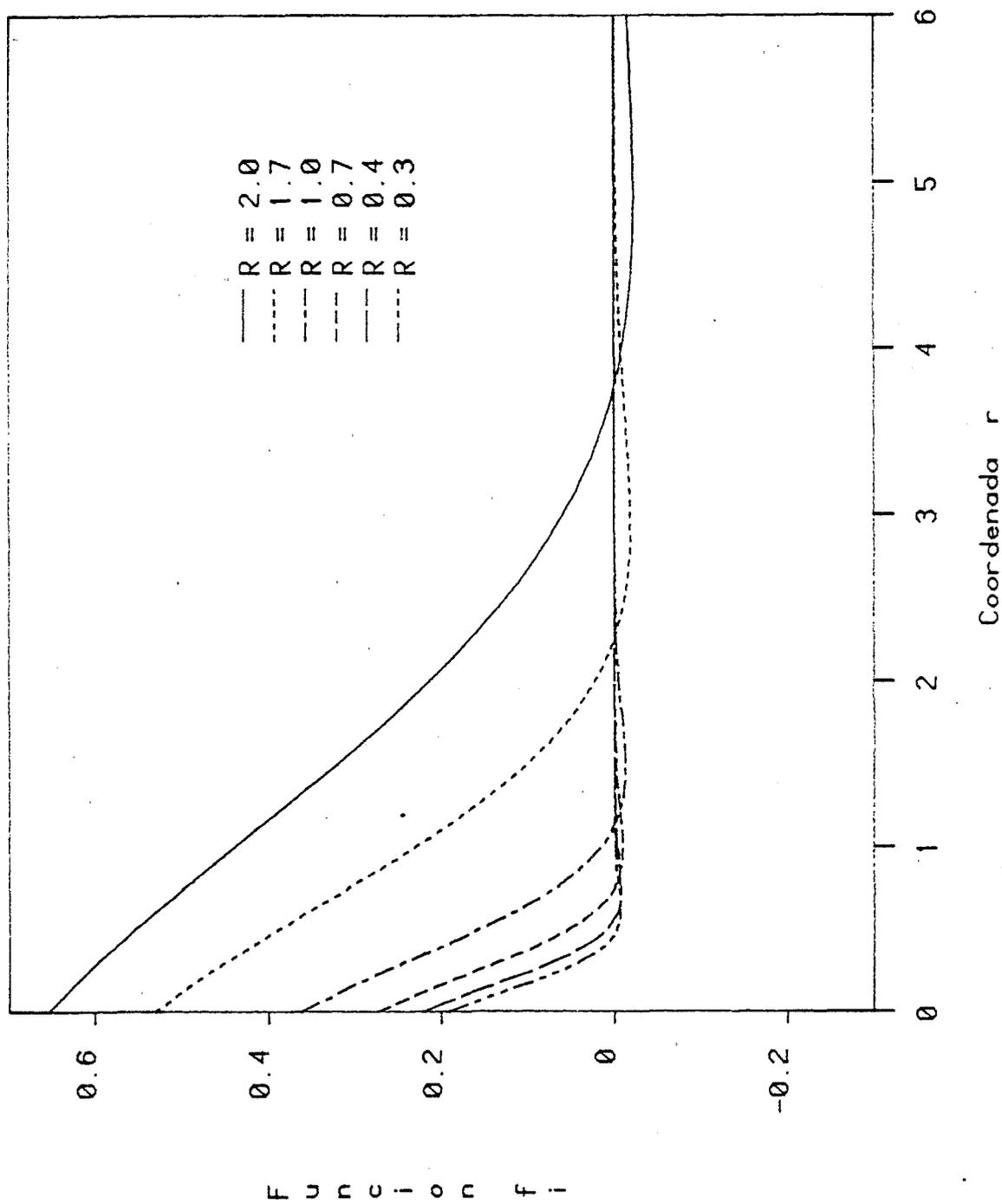


Figura IV.4.- Proyección de $\varphi(r, R)$ de la fig. IV.3 para diversos valores de R.



IV.5 REDUCCION DEL PROBLEMA A UNA INTEGRAL SIMPLE.-

Una vez definida $\bar{\Phi}(\bar{R})$, retornemos a la expresión de la E_c , dada por la ec. 4.20

$$E_c = - \frac{1}{2} \int_{2HF} P(\bar{R}, \bar{R}) C \int \frac{P(\bar{R} + \bar{r}/2, \bar{R} - \bar{r}/2)}{P(\bar{R}, \bar{R})} (2 \exp(-\beta^2 r^2)) (1 - \bar{\Phi}(\bar{R}) (1 + \bar{r}/2)) \exp(-\beta^2 r^2) (1 - \bar{\Phi}(\bar{R}) (1 + \bar{r}/2))^2 \frac{d\bar{r}}{r} d\bar{R} \quad (4.28)$$

La existencia de dos integrales de volumen dificulta el cálculo numérico de la E_c , limitando su aplicación a casos sencillos. Con el fin de hacerla más asequible, de nuevo se introduce una aproximación tendente a obtener una sola integral de volumen.

La integral respecto a \bar{r} en la ecuación 4.28 se reescribe en la forma

$$\int \frac{\exp(-\beta^2 r^2)}{r} F(\bar{r}, \bar{R}) d\bar{r} \quad (4.29)$$

la función $F(\bar{r}, \bar{R})$ se desarrolla en serie de Taylor alrededor de $r = 0$

$$F(\bar{r}, \bar{R}) = F(0, \bar{R}) + \bar{r} \bar{\nabla} (F(\bar{r}, \bar{R})) \Big|_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{J>1} \frac{\partial^2 F(r, R)}{\partial \alpha_i \alpha_j} \Big|_{r=0} \alpha_i \alpha_j + \dots \quad (4.30)$$

donde \bar{r} se refiere a las variables r, θ, φ .

Si se supone una buena convergencia, eliminando los términos de orden superior a dos y dado que, tal como se muestra en el apéndice B, el término de primer orden es nulo, se alcanza la expresión simplificada

$$\int \frac{\exp(-\beta^2 r^2)}{r} F(\bar{r}, \bar{R}) d\bar{r} =$$

$$F(0, \bar{R}) 4\pi \int_0^\infty \exp(-\beta^2 r^2) r dr + \nabla_r^2 F(\bar{r}, \bar{R}) \Big|_{r=0}$$

$$+ \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty r^3 \exp(-\beta^2 r^2) dr \quad (4.31)$$

(Ver apéndice B-1)

Es de resaltar el hecho de que la no consideración de la serie hasta términos de orden infinito nos puede llevar a divergencias, y conlleva la no reproducción de la posible polarización del hueco de Coulomb, originada por la anisotropía del potencial, a la hora de obtener el funcional de la Ec. Sin embargo, esta aproximación parece razonable, pues es de prever que estos efectos sean poco importantes energéticamente.

Tras estas consideraciones, teniendo en cuenta que $\beta = \alpha \rho^{1/3}$ y que para capas cerradas $P_{2HF} = \rho_1^2/2$, la ec. 4.28 queda escrita como :

$$\begin{aligned}
 E_c = & - 2 \pi \int P_{2HF}(\bar{R}, \bar{R}) \left[2 \int \exp(-\frac{2}{r}) \right. \\
 & (1 - \Phi(\bar{R})) (1+r/2)) r \, dr \\
 & - \int \exp(-2\beta r^2) (1 - \Phi(\bar{R})) (1+r/2))^2 r \, dr \\
 & + \frac{K}{3} \exp(-\beta r^2) (1 - \Phi(\bar{R})) (1+r/2))^3 r \, dr \\
 & \left. - \frac{K}{6} \exp(-2\beta r^2) (1 - \Phi(\bar{R})) (1+r/2))^2 r^3 \, dr \right] d\bar{R}
 \end{aligned} \tag{4.32}$$

$$\text{con } K = \frac{\left[\nabla_r^2 P_{2HF}(\bar{R}-r/2, \bar{R}+r/2) \right]_{r=0}}{P_{2HF}(\bar{R}, \bar{R})} \tag{4.33}$$

Tras integración (ver apéndice B) se alcanza el resultado final

$$\begin{aligned}
 E_c = & - \frac{1}{2} \int P_{2HF}(\bar{R}, \bar{R}) \frac{4\pi}{\beta^3} G(\beta, W) d\bar{R} \\
 = & - \frac{\pi}{3} \int \rho_1(\bar{R}) G(\beta, W) d\bar{R}
 \end{aligned} \tag{4.34}$$

$$\text{con } W = K/\beta^2$$



La expresión de $G(\beta, W)$, según se desarrolla en el mismo apéndice B, es

$$G(\beta, W) = \frac{0.121 - 0.0167 W + 0.0458/\beta - 0.0102 W/\beta}{1 + 1.1284/\beta + 0.3183/\beta^2} \quad (4.35)$$

El coeficiente que multiplica a W/β en ref. [53] es erróneo (0.005), por lo que ha sido recalculado en la ec. 4.35.

Tenemos escrita la Ec como un funcional de la matriz de densidad de primer orden y de $[\nabla_r^2 P_{2HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)]_{\bar{r}_1=\bar{r}_2}$, que cabe esperar sea válido, salvo que alguna de las premisas previas no sea satisfactoria.

Con el fin de analizar la validez de esta última expresión para la Ec, se ha realizado un estudio comparando la función que se obtiene al integrar numéricamente respecto a \bar{r} la ec. 4.28 y la obtenida a partir del desarrollo en serie de Taylor. La integral en \bar{r} se puede escribir, a partir de la ecuación 4.28 y para sistemas capa cerrada, como

$$\frac{2}{\beta^2(\bar{R})} \int P_{2HF}(\bar{R}-\bar{r}/2, \bar{R}+\bar{r}/2) [2 \exp(-\beta^2 r^2) (1 - \Phi(\bar{R})(1+r/2)) - \exp(-\beta^2 r^2) (1 - \Phi(\bar{R})(1+r/2))^2] \frac{d\bar{r}}{r} \quad (4.36)$$

y debe ser comparada con la función

$$\frac{4\pi}{\int_1^{\infty} P(R)} \left\{ \frac{G(\beta, K)}{a^3} \right\} \quad (4.37)$$

En la fig. IV.5 se presentan sus respectivos valores frente a R, para el He, empleando una base de Slater próxima al límite H.F. [81] y un valor del parámetro $a = 2.29$. (Este valor es el recomendado por los autores, siendo presumible que lo obtuvieron calculando numéricamente, a partir de la ec. 4.28, la E_0 del He para el estado fundamental, lo que proporciona un valor de $a = 2.29$, ver tabla IV.I).

En dicha figura se aprecia que la ec. 4.37 diverge a medida que R aumenta, lo que indica que, al parecer, el desarrollo de segundo orden es insuficiente para representar correctamente este problema, lo cual es de prever, ya que los efectos de correlación siguen siendo importantes a largo rango, como confirma el hecho de que el radio del hueco de correlación aumenta considerablemente con la distancia al núcleo, tal y como se infiere siguiendo los presupuestos hechos en este modelo.

IV.6 APROXIMACION DE COLLE Y SALVETTI.-

Presumiblemente, el comportamiento discutido precedentemente sea lo que indujo a Colle y Salvetti a plantearse el encontrar una función de β y W , con una forma y conducta similar a la integral de partida (ec. 4.36). Para ello consideran una función de prueba del tipo:

$$H(\beta, W) = a \frac{1 + b W \exp(-c/\beta)}{(1 + d/\beta)} \quad (4.38)$$

donde a, b, c y d son parámetros a ajustar, tal que el valor de la ecuación 4.36 se pueda reproducir con la función

$$\frac{4\pi}{\rho_1(R)} \frac{H(\beta, W)}{3} \quad (4.39)$$

Los parámetros obtenidos por los autores son:

$$a = 0.18794$$

$$b = 0.173$$

$$c = 0.58$$

$$d = 0.8$$

Pudiéndose expresar la energía de correlación para capas cerradas por la ecuación

$$E_c = -\pi \int_0^1 \rho_1(R) H(\beta, W) d\bar{R} \quad (4.40)$$

En la misma fig. IV.5 se representa la función 4.39, apreciándose muy buena concordancia con la forma de la integral 4.36, manteniendo un mismo comportamiento asintótico.

En las figuras IV.6-IV.8 se han representado respectivamente las funciones 4.36, 4.37 y 4.39 para diversos valores de ' α '. En ellas se ve que, en el rango de valores analizados, el comportamiento es análogo y consecuente con las ideas expuestas precedentemente, ya que al aumentar α , el valor de las distintas ecuaciones tiende a disminuir, lo que implica, así mismo, una disminución de la E_c . Esto es acorde con el hecho de que la masa promedio de electrones en el H. de C. será menor a medida que α aumente.

En la figura IV.9 se ha representado la función $4 R E_c(R)$ frente a R , para el helio, empleando las tres ecuaciones anteriores y un valor de $\alpha = 2.29$. En contraste con la disparidad existente entre estas ecuaciones, puesta de manifiesto en la fig. IV.5, sobre todo en lo referente a la función $G(\beta, W)$, en esta figura se aprecia un comportamiento cualitativamente análogo para todas ellas.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla IV.I .-

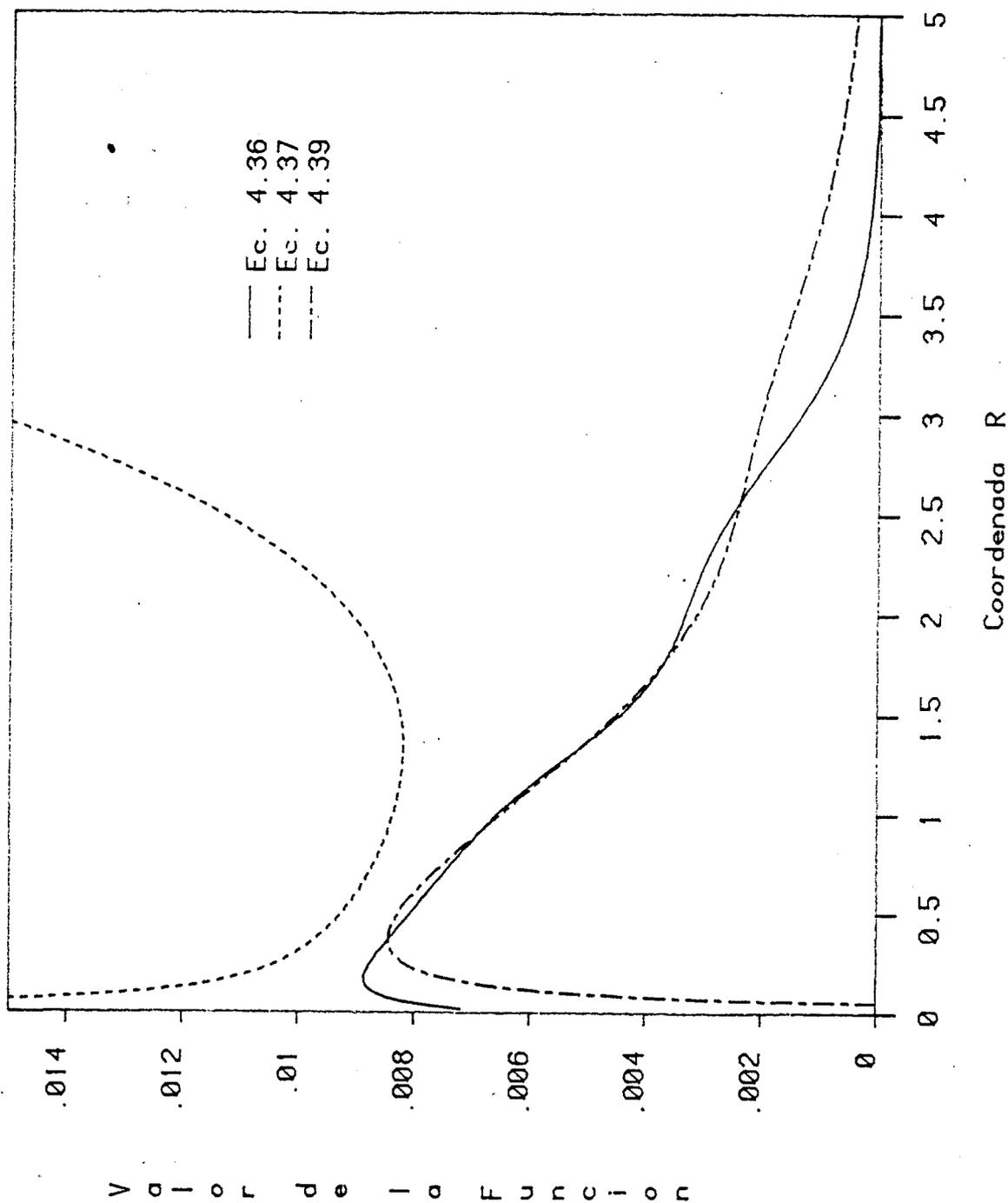
Valores de la E_c del He calculados con las ecuaciones 4.36, 4.37 y 4.39, para distintos valores de α . Base ref. [81].

α	ec. 4.36	ec. 4.39	ec. 4.37
2.09	-0.0535	-0.0499	-0.0775
2.28	-0.0427	-0.0420	-0.0580
2.29	-0.0422	-0.0416	-0.0572
2.30	-0.0417	-0.0413	-0.0564
2.49	-0.0339	-0.0350	-0.0435
Ec exacta = -0.0420 u.a. [82]			

METODO DEL HUECO DE CORRELACION

Pas. IV-25

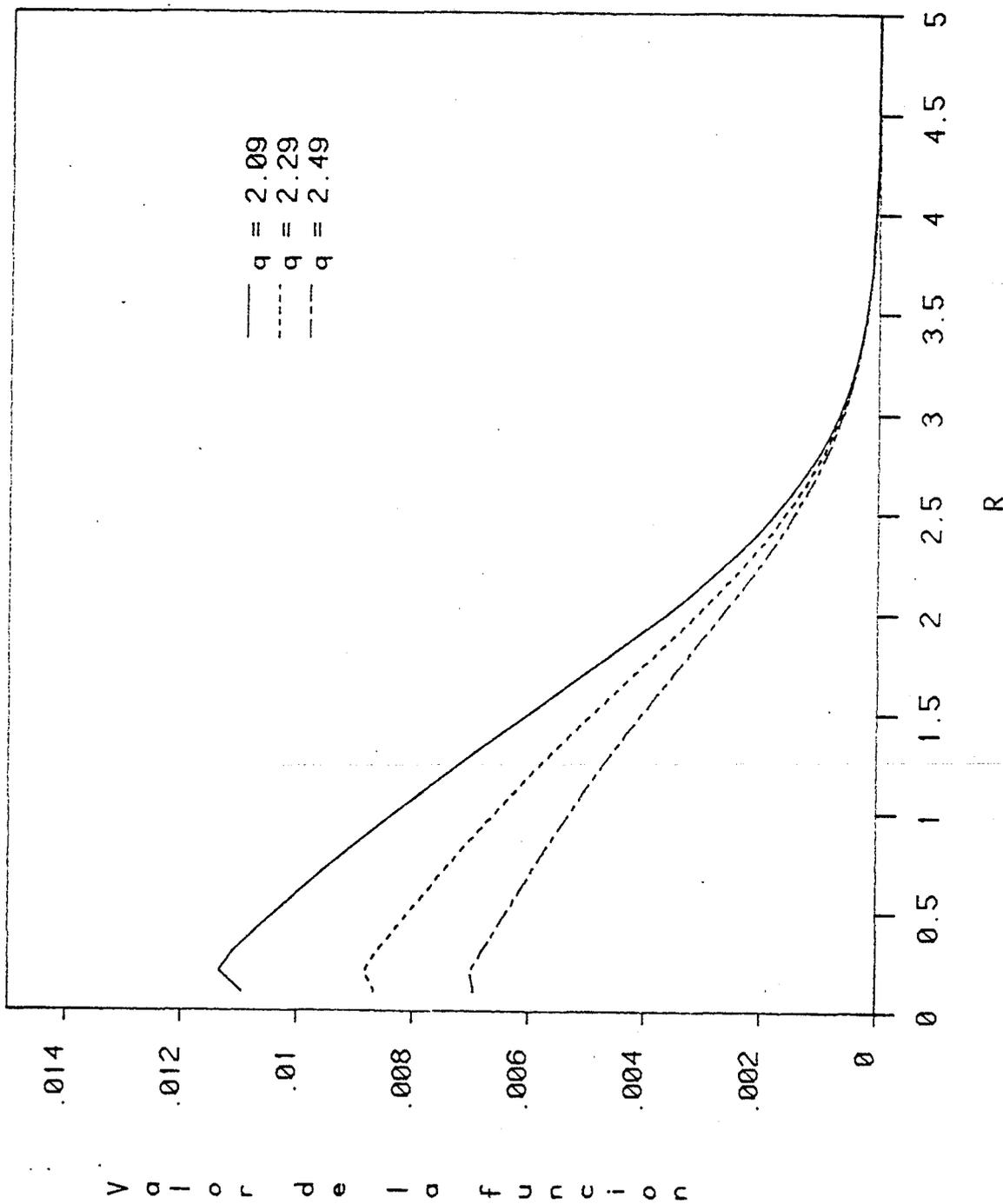
Figura IV.5.- Valor de las funciones dadas en las ecuaciones 4.36, 4.37 y 4.39, frente a R, para el Helio.



METODO DEL HUECO DE CORRELACION

Pag. IV-26

Figura IV.6.- Valor de la función dada por la ecuación 4.36 frente a R para diversos valores de q , aplicada al Helio.



METODO DEL HUECO DE CORRELACION

Pag. IV-27

Figura IV.7.- Valor de la función dada por la ecuación 4.37 frente a R para diversos valores de q , v aplicada al Helio.

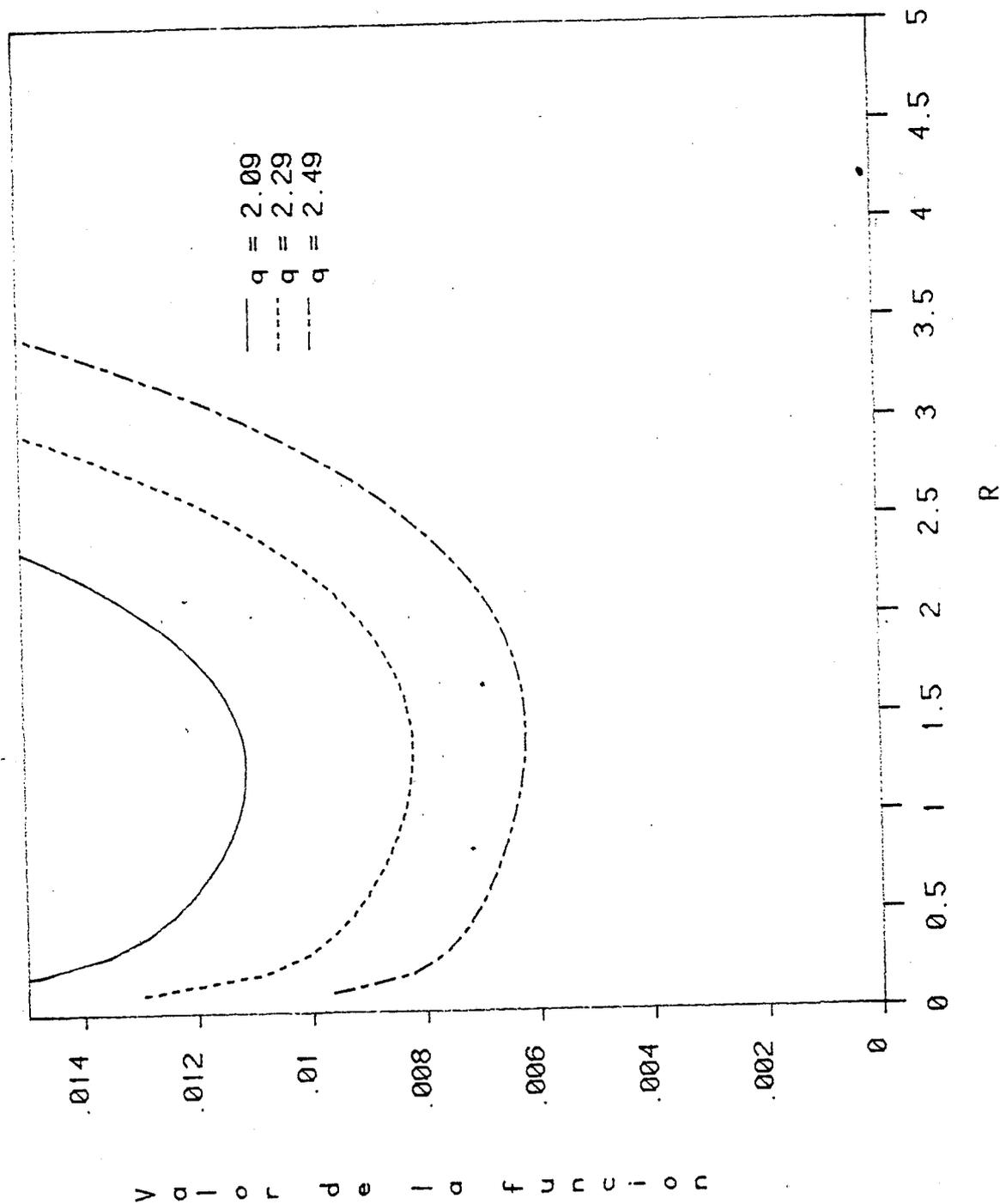


Figura IV.8.- Valor de la función dada por la ecuación 4.39 frente a R para diversos valores de q , q aplicada al Helio.

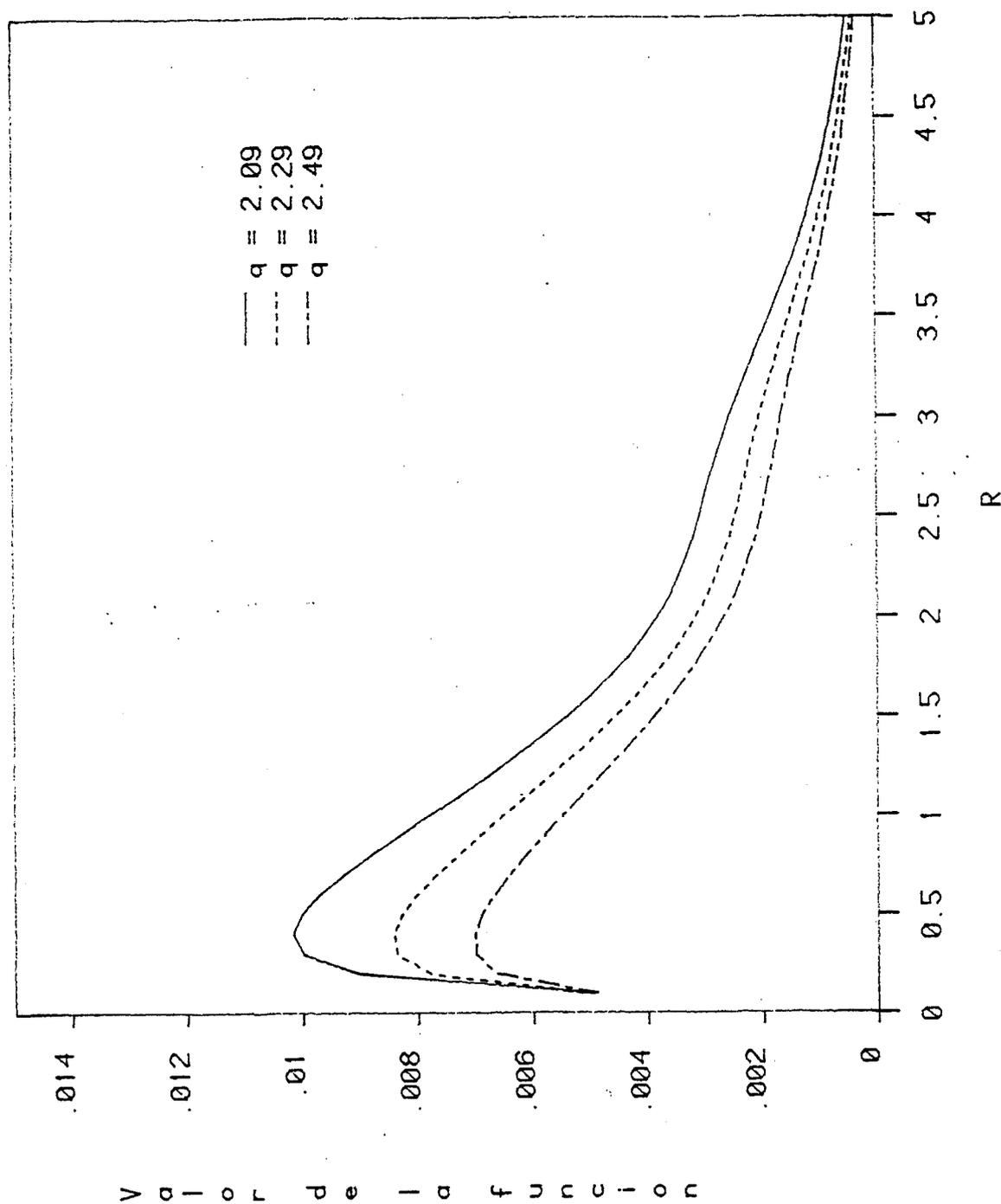
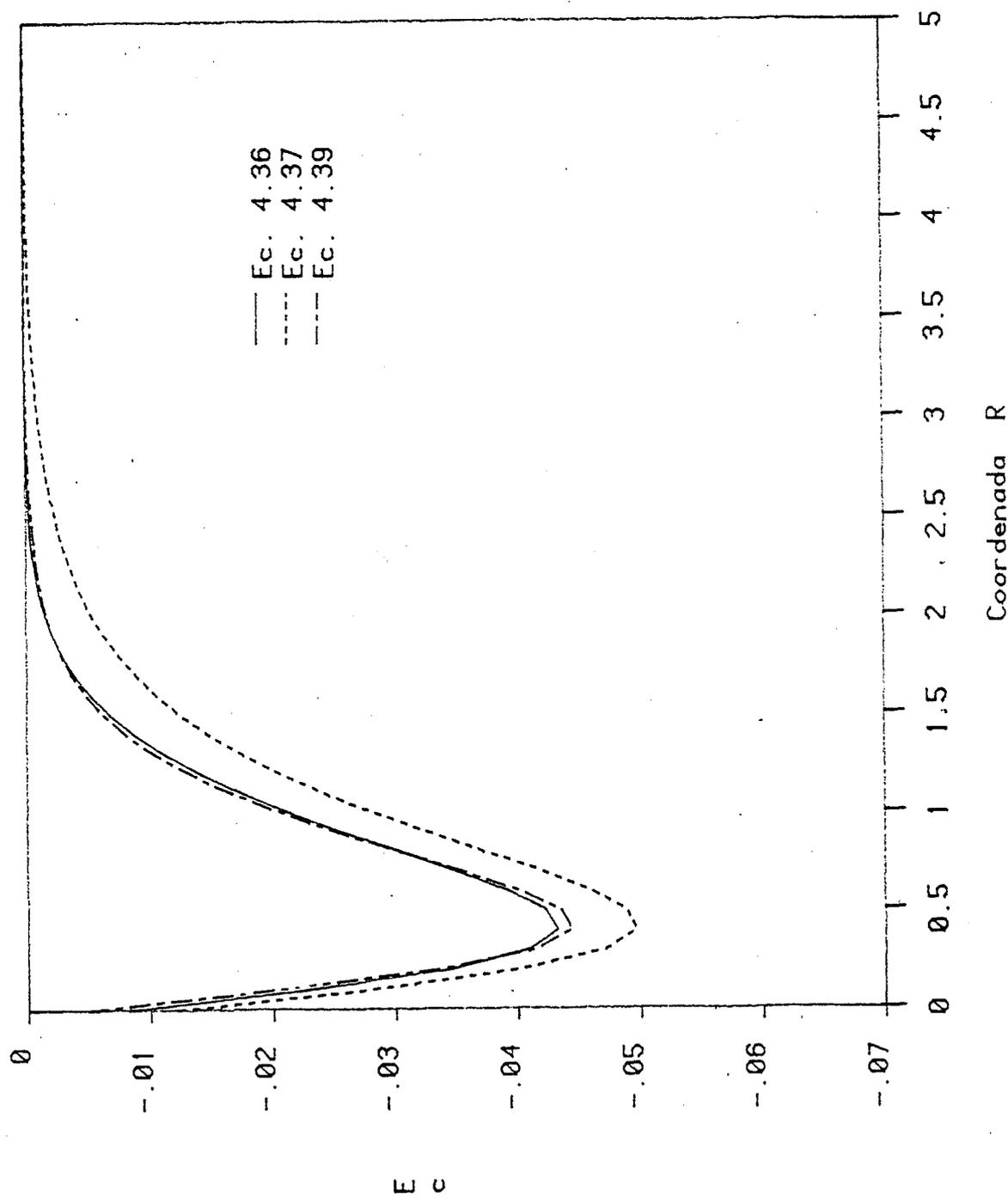


Figure IV.9.- Representación del valor de la E_c obtenida con las ecuaciones 4.36, 4.37 y 4.39, para el Helio.



CAPITULO V
CALCULOS Y RESULTADOS

V.1 FUNCIONALES CON LOS QUE SE HAN EFECTUADO LOS CALCULOS

Todos los funcionales estudiados se han mostrado previamente en este trabajo. En los capítulos III y IV se indican sus fundamentos y aproximaciones, por lo que únicamente nos limitaremos a enumerarlos y a exponer su expresión en términos de las densidades de primer y segundo orden, si es que no se ha explicitado previamente.

V.1.1 Métodos Del Funcional Densidad

V.1.1.1 Funcional De Carr-Gordon-Kim (C.G.K./2) [60-62]. -

En las ecuaciones 3.50, 3.51 y 3.52 se presentan las denominadas ecuaciones C.G.K. para las zonas de alta, baja y media densidad. Estas expresiones, escritas en función de la densidad quedan como:

$$E_c^h = \int [(0.0311 + 0.00558 \rho^{-1/3}) (\ln \rho^{-1/3} - 0.47747) - 0.0062 \rho^{-1/3} - 0.048] dV \quad (5.1)$$



$$E_c^1 = \int \rho [-0.70605 \rho^{1/3} + 2.71182 \rho^{1/2} - 3.81983 \rho^{2/3} - 1.31968 \rho^{5/6}] dV \quad (5.2)$$

$$E_c^m = \int \rho [0.01898 (\ln(\rho^{-1/3} - 0.47747)) - 0.0615697] dV \quad (5.3)$$

aplicándose esta última ecuación para las zonas con una densidad comprendida entre los intervalos:

$$0.7 < r < 10. \quad \text{ó} \quad 2.3872E-4 < \rho < 6.9674E-1$$

Como se ha indicado al mencionar estas ecuaciones por primera vez (Capítulo III), sobrestiman la E_c , tendiendo a duplicar dicho valor para sistemas con muchos electrones. Otros autores [63] ya han tratado de resolver este problema de una forma un tanto drástica, sin más que dividir por un factor de dos la E_c calculada. Este último será el funcional empleado, y lo denominaremos como C.G.K./2.

V.1.1.2 Funcional De Ma Y Brueckner (M. B.) [65]. -

El funcional está definido por las ecuaciones 3.56 y 3.57, es decir:

$$E_c = \int \frac{1}{2} \frac{E_c^0(\rho)}{\left(1 - \frac{B(\rho) |\bar{\nabla} \rho|^2}{E_c^0(\rho)}\right)^2} dV \quad (5.4)$$



tal que

$$E^{\circ}(\rho) = \rho [0.0622(\ln(\rho^{-1/3} - 0.47747) - 0.096)] \quad (5.5)$$

$$B(\rho) = 0.00847 \rho^{-4/3} \quad (5.6)$$

$$\rho = 0.32$$

Se ha integrado empleando el valor absoluto del denominador, ya que hemos comprobado que existen puntos en los que este toma un valor negativo. De todas formas, en los casos analizados, la diferencia entre considerar dicho valor absoluto y no considerar los puntos en que el denominador toma valores negativos, se encuentra en la cuarta cifra decimal, tendiendo a ser menor al aumentar la carga nuclear.

V.1.1.3 Funcional De Gombas [66]. -

Este funcional se ha utilizado tal y como se presenta en la ecuación 3.58, y empleando los parámetros indicados por el autor y que se presentan en la página III.21.

V.1.1.4 Funcional De Lie-Clementi (L.- C) [68]. -

Las expresiones de este funcional son los dados en las ecuaciones 3.60, 3.61.

V.1.1.5 Funcional De Stoll-Pavlidov-Preuss (S.P.P.) [78]. -

La Ec se escribe como

$$E_c = \int (\rho_+ \rho_-) \epsilon_c(\rho_+, \rho_-) dV - \int \rho_+ \epsilon_c(\rho_+, 0) dV - \int \rho_- \epsilon_c(0, \rho_-) dV \quad (5.7)$$

con $\epsilon_c(\rho_+, \rho_-)$ dado por Gunnarsson y Lundqvist [74] :

$$\epsilon_c(\rho_+, \rho_-) = \epsilon_c^P(r_s) + [\epsilon_c^F(r_s) - \epsilon_c^P(r_s)] f(\xi) \quad (5.8)$$

siendo

$$\epsilon_c^I(r_s) = -C_I [(1+x_1)^3 \ln(1+1/x_1) + x_1/2 - x_1^2 - 1/3] \quad (5.9)$$

$$\text{con} \quad x_1 = r_s / r_p \quad r_s = (3/(4\pi\rho))^{1/3}$$

$$C_P = 0.0333 \quad r_P = 11.4$$

$$C_F = 0.0203 \quad r_F = 15.9$$

y

$$f(\xi) = [(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3} - 2] / (2 - 2^{4/3}) \quad (5.10)$$

con

$$\xi = \frac{\rho_+ - \rho_-}{\rho_+ + \rho_-}$$

V.1.2 Métodos Del Factor De Correlación

El método estudiado en este enfoque es el propuesto por Colle y Salvetti (C.S.) [53]. Se han considerado las dos ecuaciones que aparecen en su artículo original (ecs. 4.34 y 4.40). Así

$$E_c = -\pi \int \rho(r) H(\beta, W) dV \quad (5.14)$$

Denominaremos ecuación I de C.S. al integrando propuesto como definitivo por los autores:

$$H(\beta, W) = 0.18794 \frac{1 + 0.173 W \exp(-0.58/\beta)}{1 + 0.8/\beta} \quad (5.15)$$

y como ecuación II al que surge del desarrollo en series de Taylor de la integral en r exacta:

$$H(\beta, W) = \frac{0.121 - 0.0167 W + 0.0458/\beta - 0.0102 W/\beta}{1 + 1.1284/\beta + 0.3183/\beta^2} \quad (5.16)$$

siendo

$$\beta = a \rho^{1/3}$$

$$W = \frac{1}{\beta^2} \frac{(\nabla_r^2 F_{2HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2))_{\bar{r}_1=\bar{r}_2}}{F_{2HF}(\bar{R}, \bar{R})}$$



El valor y sentido del parámetro α se especifica en el capítulo IV.

Las expresiones para la matriz de densidad de segundo orden y de $\left\{ \nabla_{\gamma}^2 P_{2HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \right\}$ se dan en el apéndice C.



V.2 SISTEMAS ANALIZADOS

El conjunto de ecuaciones descritas se ha aplicado a diversos sistemas atómicos y moleculares:

1. Capa cerrada con tan sólo dos electrones, en los que por lo tanto sólo existirá E_c intracapas.
2. Capa cerrada con cuatro electrones, en los que existirá además E_c intercapas.
3. Capa cerrada de diez electrones, con lo que se considera la influencia de los orbitales p .
4. Sistemas moleculares capa cerrada, para la distancia internuclear de equilibrio.
5. Sistemas atómicos con tres y cinco electrones, con el fin de estudiar el comportamiento sobre sistemas de capa abierta.
6. Se han analizado ciertos estados excitados de sistemas atómicos.

Las funciones de onda de estos sistemas se han recopilado de la literatura, o han sido obtenidas por cálculo directo. Todas ellas son funciones del tipo R.H.F. para capas cerradas y R.H.F. y U.H.F. para sistemas capa abierta. En todos los casos estudiados, las funciones de onda son monodeterminantes. Las calculadas por nosotros lo



CALCULOS Y RESULTADOS

Pag. V-8

fueron con el programa Gaussian 70 modificado [83-84] o Gaussian 80 [1].

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V.3 METODO DE INTEGRACION

La integración precisa para el cálculo de la E_c se ha efectuado numéricamente empleando el método de cuadratura de Gauss-Legendre. El empleo de un método numérico viene impuesto por la complejidad de ciertos integrandos, que imposibilitan la utilización del método analítico.

El volumen de integración se ha particularizado para cada caso, el criterio adoptado ha consistido en representar la función de probabilidad para cada orbital atómico o molecular a fin de encontrar los límites de integración, así como los puntos mal condicionados, por ejemplo aquéllos en que se anula, lo que podría producir problemas numéricos en ciertos funcionales.

Como es sabido, la convergencia numérica del valor de la integral obtenida con este método, depende del número de puntos empleados. Nuestra experiencia previa aconseja emplear, como norma general, 22 puntos de integración, dividiendo el volumen de integración en las partes precisas a fin de que la convergencia en el valor de la densidad del sistema nos proporcione, en la mayoría de los casos, hasta la quinta o sexta cifra decimal. La tabla V.I muestra los 22 puntos, junto con sus pesos [85].



Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

Se ha procurado que la integración coincida, en general, con las zonas de baja, alta y media densidad definidas por C.G.K.. Además se ha aprovechado al máximo la simetría, así en los sistemas atómicos, con funciones de onda esféricas, la integración se ha reducido a una dimensión.

Todo esto nos garantiza una precisión superior a $1.0E-04$ u.a. en el valor de la E_c ; más que suficiente para el propósito de este trabajo, si bien existen algunos casos, en que debido a la deficiencia en la precisión dada por otros autores para la f . de o. de partida, se obtiene una densidad con un error del 0.5%, que hace que la E_c también venga influida por dicho error. Sin embargo, estos casos son poco numerosos, e incluso en ellos el error está dentro de $E-04$ u.a. (Véase p.e. el átomo de He con las bases de Clementi [81] y de Clementi y Roetti [86], en que esta última proporciona una densidad de 1.98813, mientras que con la primera se obtiene 2.00005, lo que produce una disminución en la E_c , como se aprecia en las tablas V.II y V.V.)

La marcha del presente trabajo, en cuanto a los cálculos se refiere, ha estado condicionada por el progresivo desarrollo informático en el entorno inmediato a nuestro grupo. Así, en un principio, se dispuso de un microordenador Olivetti P-6060, para el que se escribieron los programas en lenguaje Basic, se pudo acceder al ordenador Univac 1100 del Ministerio de Educación y Ciencia, empleando programas escritos en Fortran IV y V, y por último se ha empleado un



Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

miniordenador Vax/11 730, adquirido por nuestro laboratorio merced al proyecto nº 160/81 financiado por la CAICYT y para el que se han reescrito los programas en Fortran-77, siendo este último en el que se han desarrollado la mayoría de los cálculos. Los gráficos se han obtenido mediante un sistema Tektronix consistente en un registrador gráfico 4662 y una pantalla gráfica Tektronix 4105, conectados interactivamente al ordenador. Los programas gráficos han sido escritos en Fortran 77, utilizando los paquetes de software gráfico PLOT10, Easy Graphics e IGL de la firma Tektronix.

El listado para el cálculo de la energía de correlación a partir de una f. de o. desarrollada en funciones de base tipo gaussianas, se presenta en el apéndice D. La estructura del programa está condicionada por la necesidad de seguirlo fácilmente y modificarlo para obtener informaciones paralelas al cálculo de la E_c , que son precisas para analizar ésta y verificar la inexistencia de errores y malos condicionamientos, sin embargo, se dispone de otras versiones más optimizadas, aunque menos transparentes.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Tabla V.I .-

Puntos y pesos de integración [85].

x_i	Px_i
±0.99429458	0.01462799
±0.97006049	0.0337749
±0.92695677	0.05229333
±0.86581257	0.06979647
±0.7878168	0.08594161
±0.69448726	0.10041414
±0.5876404	0.11293230
±0.46935583	0.12325238
±0.34193582	0.13117350
±0.20786042	0.13654150
±0.06973927	0.13925187

V.4 SISTEMAS CAPA CERRADA DE DOS ELECTRONES

Como ya se ha indicado, la intención al analizar la aplicación de los distintos métodos a sistemas atómicos con tan sólo dos electrones, es restringir al máximo el número de variables influentes en la Ec.

V.4.1 Dependencia De La Ec Respecto A La Base Empleada

Un primer aspecto analizado es la dependencia de la Ec calculada respecto a la base. En la tabla V.II se muestran los resultados obtenidos para el He con funciones de onda R.H.F. construidas con diversas bases de distinta calidad. En ella aparece como una constante la existencia de dos conjuntos de bases, uno con soluciones próximas al límite H.F. (Bases S.T.O y N-G.T.O. de refs. [81] y [87] respectivamente) y otro más lejano a dicho límite (Bases S.T.O.-NG de ref.[88]). Las diferencias entre los resultados de distintas familias de bases, oscilan en torno al 1% para la mayoría de los resultados, llegando como caso más extremo al 6% en el método de M. B.. En suma, y dentro de la precisión de interés químico ($1.0E-4$), parece apreciarse una constancia en la Ec frente a la base atómica empleada, para todos los métodos considerados. En la primera columna y a efectos orientativos relativos a las calidades de las distintas bases, se presentan las diferencias entre la energía exacta no relativista y la Hartree-Fock.

Esta constancia de la E_c frente a la base atómica, nos puede conducir a pensar, en los modelos objeto de nuestro estudio, que la correlación electrónica es sólo una función de la densidad de primer orden, dado su baja sensibilidad respecto a los cambios en las bases. (Ver fig. V-1). Esta conclusión es obvia para las ecuaciones basadas en el método del funcional densidad, pero no es tan evidente en el otro enfoque analizado, debido a que en éste aparece una dependencia explícita respecto al laplaciano de la matriz de densidad de segundo orden.

En la fig. V-2 se representa el término $R^2 \nabla_{P_{2HF}}^2$ como una función de la distancia al núcleo. Ya que la escala para el eje 'y' es aproximadamente diez veces menor que la correspondiente para la fig. V-1, parece que $\nabla_{P_{2HF}}^2$ es más sensible que respecto a cambios en la base atómica. Para algunas bases se han podido encontrar diferencias en los valores de $R^2 \nabla_{P_{2HF}}^2$ que son del orden del 30%. Sin embargo, este comportamiento sólo aparece en un rango de distancias relativamente corto y por tanto, podemos esperar que no se produzcan grandes variaciones en los términos de las ecuaciones 5.15, 5.16 que dependen de $\nabla_{P_{2HF}}^2$, cuando cambie la base atómica. No es fácil cuantificar todas estas conclusiones, pero en cualquier caso, podemos esperar que estas variaciones en la E_c sean más pequeñas que los cambios correspondientes a las energías R.H.F.,



(Desde un punto de vista práctico se puede considerar como positivo, ya que permite obtener, de poder ampliarse esta conclusión a otros sistemas, la E_c que se obtendría con una base muy buena a partir de una función de onda más mediocre, y por lo tanto con un coste de cálculo inferior.)

La conducta analizada para estos resultados del Helio, es común a otros sistemas atómicos con dos electrones, como se ha comprobado con el $Li[+]$ y $Be[2+]$, cuyos resultados, se presentan en las tablas V.III y V.IV.

V.4.2 E_c Frente A La Carga Nuclear (Z)

En la Tabla V.V se muestran los resultados para la serie isoelectrónica con dos electrones $He - Ne[8+]$, ($ISO-2$), obtenidos con una función de onda R.H.F. próxima al límite H.F.[86]. La energía de correlación exacta se ha tomado de la ref. [82].

Desde un punto de vista cuantitativo, se aprecia que los mejores resultados corresponden a la ecuación I, mientras que el resto de los valores de las distintas columnas se alejan del exacto a medida que Z aumenta. La ecuación II debe ser considerada aparte ya que en su aplicación se ha calculado con $\alpha = 2.29$, valor optimizado para el cálculo de la E_c del He con la I. Si se adopta como valor de α para esta ecuación el de 2.52, con el que se optimiza la E_c para el He, vemos que mejora sustancialmente su comportamiento (Ver última



columna de la tabla V.V).

Es de resaltar la excesiva sensibilidad de los métodos del funcional densidad, frente a la carga nuclear, para estos sistemas con dos electrones, apreciándose, por añadidura, que la mayor parte de ellos proporcionan unos valores de E_c anormalmente elevados.

V.4.3 Análisis Más Detallado De Los Resultados Del Modelo Del Factor De Correlación.

De estos métodos, el único que de partida considera explícitamente la distancia interelectrónica es el del factor de correlación. Esta característica, junto a la posibilidad de referirse al concepto de hueco de correlación a través de la función φ , tal como se vió en el capítulo IV, hacen particularmente interesante este enfoque al poder permitir la introducción de planteamientos modelísticos. Por esta causa prestamos una particular atención al estudio de sus ecuaciones.

En la figura V.3 se presenta la dependencia de la E_c del H_e frente a α , para una base dada [86]. Esta curva es similar para los distintos sistemas y las distintas bases analizadas en este trabajo.

Para la ecuación II, se observa un comportamiento ya previsto anteriormente, en el que la E_c es menor a medida que α aumenta, es decir la masa promedio de electrones en el H, de C. es menor. En el caso de la ecuación I, aunque para un rango de α aceptable, según los datos ofrecidos en las ec.(4.9), la conducta de la E_c frente a α es similar a la de la II, para valores de α menores de un cierto umbral (En este caso 1.25), la E_c aumenta, tomando valores positivos para tender de nuevo a $-\infty$ cuando $\alpha \rightarrow 0$.

Esta anomalía de C.S. I no parece grave, en principio, ya que se da en un rango de valores de α desechables por no poseer sentido dentro del modelo de hueco de Coulomb, en que se sustenta el método.

Se podría así buscar los valores de α precisos para obtener la E_c exacta de los distintos elementos de la serie isoelectrónica de dos electrones. En la Tabla V.VI se muestran estos valores para ambas ecuaciones. En ella se aprecia como, para los sistemas $O[6+]$, $F[7+]$ y $Ne[8+]$, no es posible encontrar un valor de α razonable (es decir, sin llegar a la zona de valores de α próximos a cero, en que la pendiente de la función E_c es muy grande), con el cual se obtenga su E_c exacta. Entre paréntesis se muestran los valores de α , dentro del mínimo relativo de la Fig. V.3, con los que se obtiene la E_c más próxima a la exacta (Las diferencias entre ambas energías son respectivamente 0.0004, 0.0021 y 0.0035 u.a.) Esto representa una limitación de la



ecuación I.

Otro aspecto que puede contribuir al análisis del comportamiento mostrado por las ecuaciones C.S. I y II es la variación de α respecto a la carga nuclear. Afortunadamente, razonamientos basados en el modelo de H. C. utilizado, permiten establecer la tendencia que debe ser satisfecha. A continuación exponemos los argumentos usados en su predicción.

Recordando que $V_{HC} = m \rho^{-1}$ fijémonos, por ejemplo, en el caso en que el electrón de referencia se encuentra próximo al núcleo. Supongamos dos posibles valores de la carga nuclear $Z' > Z$; se satisfará que $V_{HC} > V'_{HC}$ y por tanto $m \rho^{-1} / m' \rho'^{-1} > 1$, y dado que a distancias no muy próximas al núcleo debe cumplirse que $\rho > \rho'$ se concluye que $m > m'$; esto es, la masa promedio de electrones en el hueco deberá disminuir con el aumento de la carga nuclear.

De la Tabla V.VI vemos que la ecuación II sí verifica esta relación, mientras que de nuevo los resultados de C.S. I no parecen coherentes con lo aquí expuesto.

Tabla V.II.-

Energías de correlación para el He con diversas bases. En u.a.

Base	E - E Exc HF	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.-P.-P.	M. B.
5-STO ⁸¹	-0.0416	-0.0416	-0.0573	-0.1159	-0.0486	-0.0582	-0.0505	-0.0481
10-GTO ⁸⁷	-0.0420	-0.0416	-0.0573	-0.1159	-0.0486	-0.0582	-0.0505	-0.0472
6-GTO ⁸⁷	-0.0426	-0.0416	-0.0574	-0.1159	-0.0486	-0.0582	-0.0505	-0.0472
STO-6G ⁸⁸	-0.0574	-0.0418	-0.0587	-0.1174	-0.0497	-0.0590	-0.0514	-0.0498
STO-5G ⁸⁸	-0.0599	-0.0418	-0.0587	-0.1174	-0.0497	-0.0590	-0.0514	-0.0499
STO-4G ⁸⁸	-0.0680	-0.0418	-0.0588	-0.1174	-0.0497	-0.0590	-0.0514	-0.0499
STO-3G ⁸⁸	-0.0959	-0.0419	-0.0597	-0.1174	-0.0497	-0.0590	-0.0514	-0.0504
Ec exacta = -0.420 [82]								
Energía no relativista = -2.9037 [89]								



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla V.III.-

Energías de correlación del Litio[+] utilizando distintas bases.
En u.a.

Base	$E_{exc} - E_{HF}$	C.S. I	C.S. II *	Goabas	L.- C.	C.G.K./2
3,3,2,3-GTO ⁹⁰	-0.0436	-0.0439	-0.0635	-0.1366	-0.0650	-0.0688
10-GTO ⁸⁷	-0.0437	-0.0439	-0.0635	-0.1366	-0.0651	-0.0688
10-GTO ⁹¹	-0.0437	-0.0439	-0.0635	-0.1366	-0.0651	-0.0688
6,1,1,1-GTO ⁹²	-0.0438	-0.0439	-0.0635	-0.1366	-0.0651	-0.0688
1,1,5-GTO ⁹³	-0.0439	-0.0439	-0.0635	-0.1366	-0.0651	-0.0688
STO-66 ⁸⁸	-0.0586	-0.0438	-0.0637	-0.1372	-0.0655	-0.0691
STO-56 ⁸⁸	-0.0642	-0.0438	-0.0637	-0.1372	-0.0655	-0.0690
STO-46 ⁸⁸	-0.0821	-0.0438	-0.0637	-0.1371	-0.0655	-0.0690
STO-36 ⁸⁸	-0.1445	-0.0439	-0.0637	-0.1370	-0.0654	-0.0690

E_c exacta = -0.0435 [94]
* Calculada con el funcional original de C. y S.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla V.IV.-

Energías de correlación del Berilio[2+] utilizando distintas bases.
En u.s.

Base	E exc	- E HF	C.S. I	* C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2
⁹⁰ 3,3,2,3-GTO	-0.0445		-0.0442	-0.0699	-0.1517	-0.0774	-0.0766
⁹¹ 6,2,1,1,1-GTO	-0.0447		-0.0442	-0.0699	-0.1518	-0.0775	-0.0766
⁸⁷ 10-GTO	-0.0447		-0.0442	-0.0698	-0.1517	-0.0774	-0.0762
⁹² 5,2,1,1-GTO	-0.0448		-0.0442	-0.0699	-0.1517	-0.0775	-0.0766
⁸⁸ STO-66	-0.0619		-0.0441	-0.0699	-0.1521	-0.0778	-0.0768
⁸⁸ STO-56	-0.0720		-0.0441	-0.0699	-0.1521	-0.0777	-0.0768
⁸⁸ STO-46	-0.1041		-0.0441	-0.0699	-0.1520	-0.0777	-0.0767
⁸⁸ STO-36	-0.2154		-0.0442	-0.0699	-0.1519	-0.0776	-0.0767
E _c exacta = -0.0443 [89]							
* Calculada con el funcional original de C. y S.							

CALCULOS Y RESULTADOS

Pag. V-22

Tabla V.V.-

Energías de correlación para la serie ISO-2. En u.a., Base ref [86].

Sistema	Exacta	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.	C.S. II*
He**	-0.0420	-0.0413	-0.0571	-0.1152	-0.0483	-0.0579	-0.0503	-0.0476	-0.0417
He***	-0.0420	-0.0416	-0.0575	-0.1159	-0.0486	-0.0583	-0.0506	-0.0479	-0.0420
Li†	-0.0435	-0.0439	-0.0675	-0.1366	-0.0651	-0.0688	-0.0613	-0.0607	-0.0489
Be ²⁺	-0.0443	-0.0442	-0.0736	-0.1518	-0.0775	-0.0767	-0.0689	-0.0678	-0.0531
B ³⁺	-0.0447	-0.0439	-0.0778	-0.1638	-0.0874	-0.0829	-0.0747	-0.0724	-0.0559
C ⁴⁺	-0.0451	-0.0433	-0.0808	-0.1738	-0.0957	-0.0881	-0.0795	-0.0755	-0.0579
N ⁵⁺	-0.0453	-0.0426	-0.0831	-0.1824	-0.1027	-0.0925	-0.0835	-0.0778	-0.0594
O ⁶⁺	-0.0455	-0.0419	-0.0850	-0.1899	-0.1088	-0.0963	-0.0870	-0.0795	-0.0606
F ⁷⁺	-0.0456	-0.0412	-0.0865	-0.1966	-0.1143	-0.0997	-0.0901	-0.0808	-0.0616
Ne ⁸⁺	-0.0457	-0.0406	-0.0877	-0.2026	-0.1191	-0.1027	-0.0928	-0.0819	-0.0624

* Con $\alpha = 2.52$

** La base produce un defecto en la densidad.

*** Corresido a densidad = 2.

Tabla V.VI.-

Valores de α precisos para obtener la Ec exacta para la serie Iso-2.
Base de ref 103.

	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ⁶⁺	F ⁷⁺	Ne ⁸⁺
C.S. I	2.27	2.30	2.29	2.26	2.21	2.15	(2.03)	(2.07)	(2.11)
C.S. II	2.52	2.61	2.65	2.69	2.71	2.72	2.73	2.75	2.76

Entre paréntesis los valores de α con los que se obtiene la Ec mas próxima a la exacta, dentro del mínimo relativo.



Figura V.1.- Valor de $R^2 P_1(R)$ frente a R para diversos conjuntos de bases. Bases próximas al límite H.F. (—). Bases lejanas a dicho límite (---).

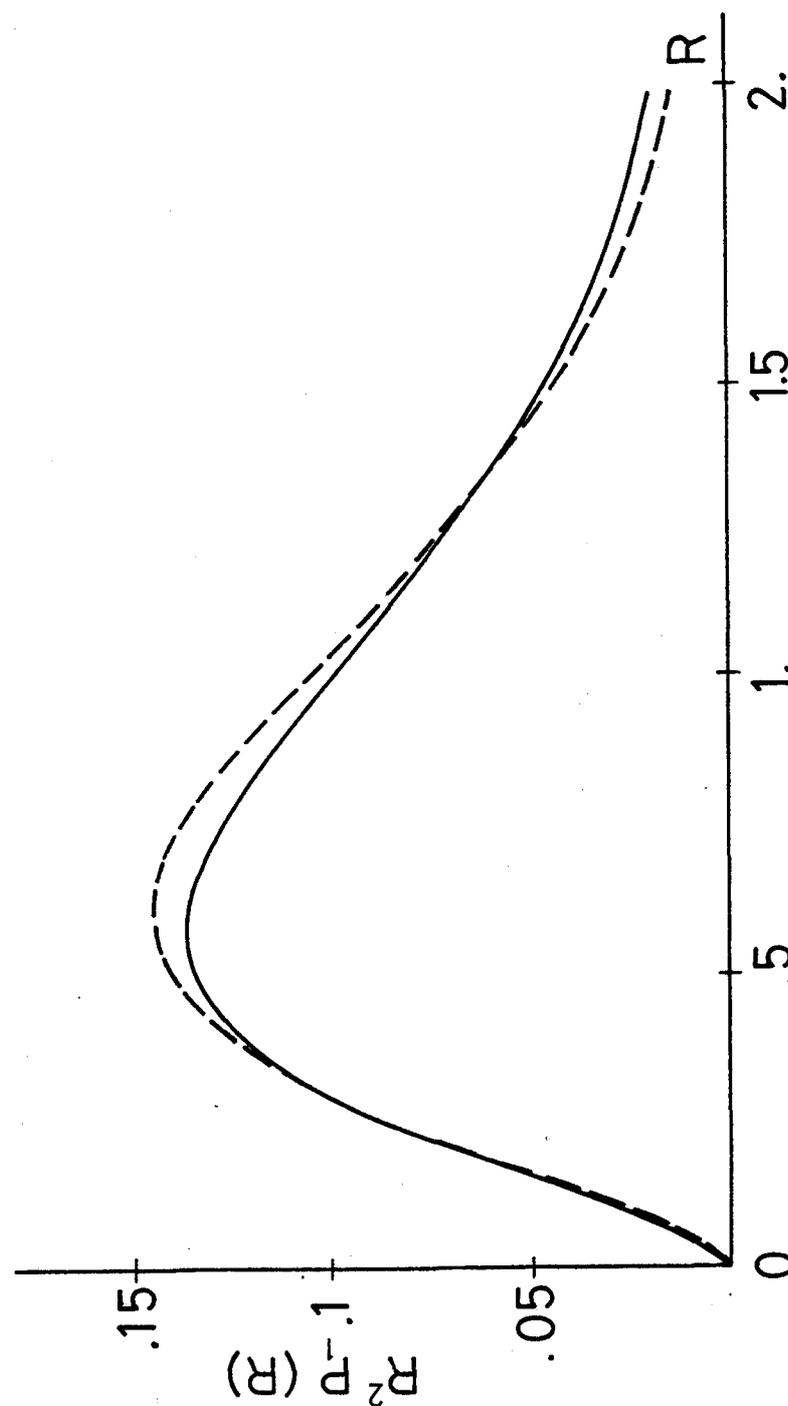
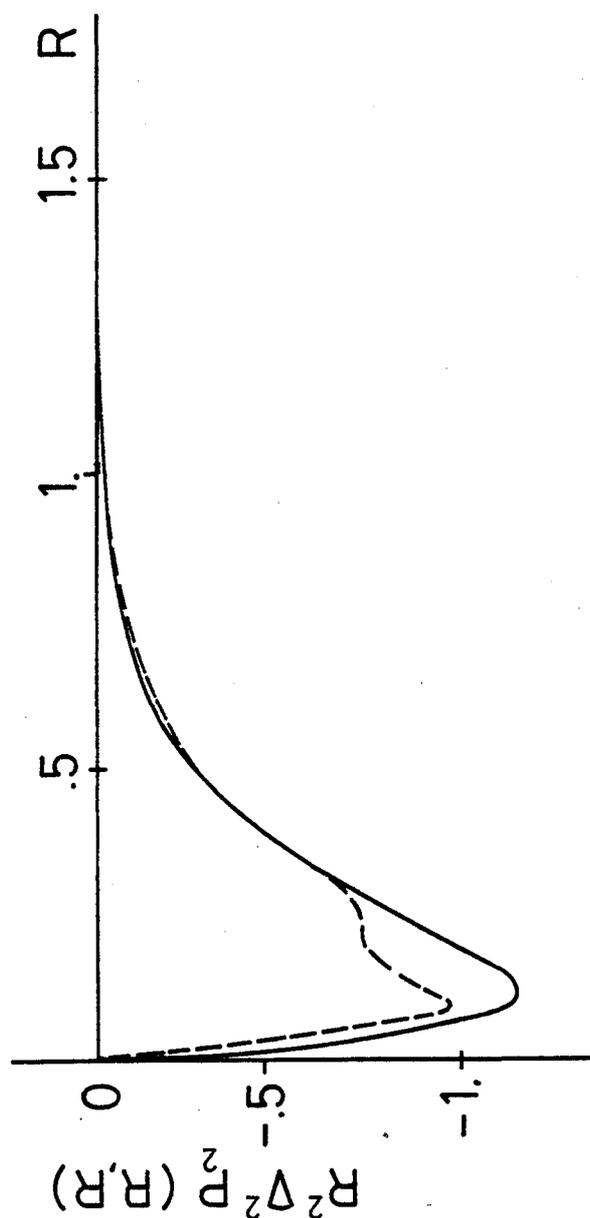


Figura V.2.- Representación de $R^2 \nabla^2 P_2(R,R)$ frente a R para diversos conjuntos de bases. Bases próximas al límite H.F. (—). Bases lejanas a dicho límite (---).

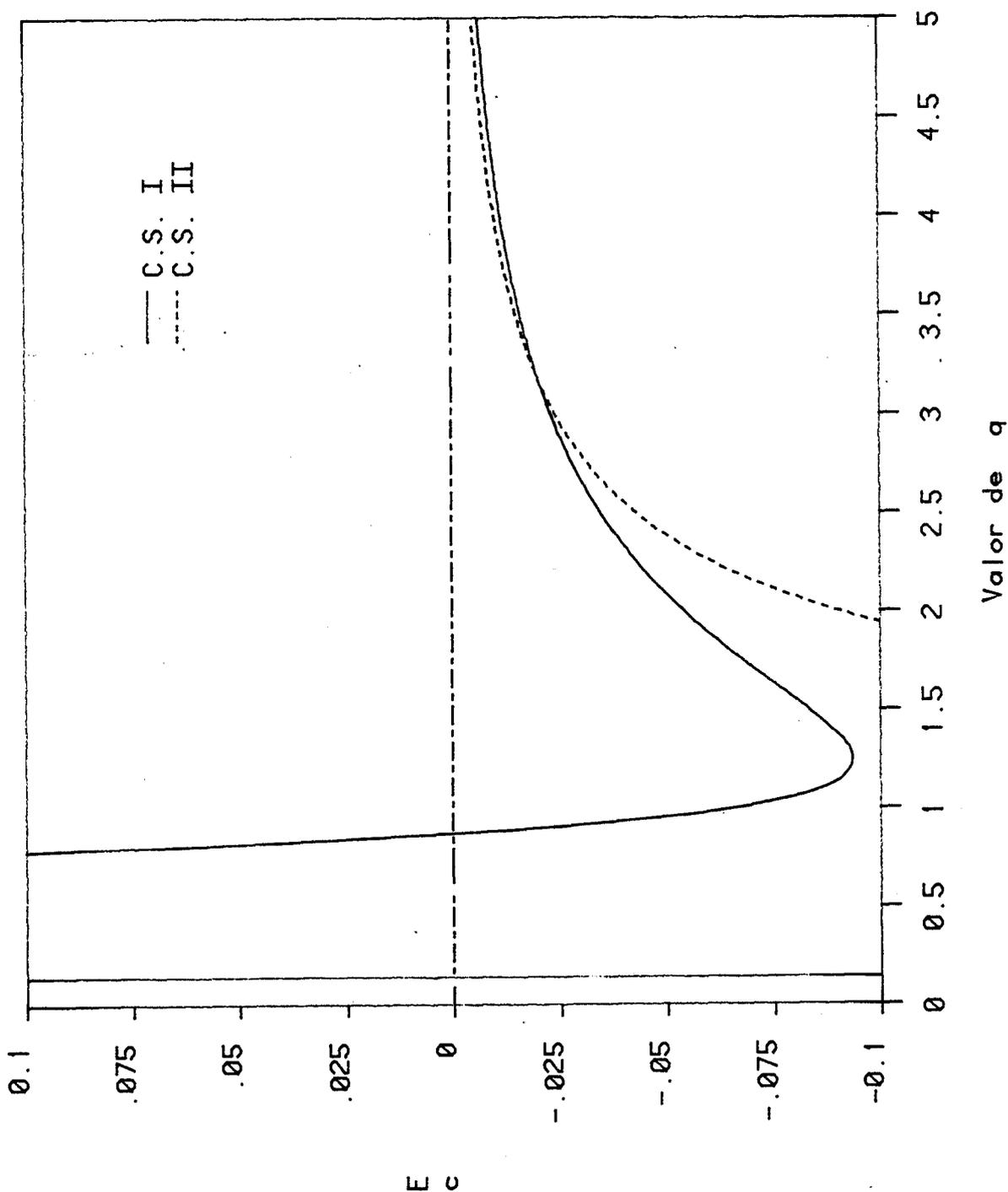




Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

Figura V.3.- Valor de la E_c del Helio, obtenida con las ecuaciones de Colle y Salvetti, frente al parámetro "a".





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V.5 SISTEMAS CON CUATRO ELECTRONES

Una vez analizado el comportamiento de estos funcionales en la serie de dos electrones, es decir, en el caso más simple de interacción interelectrónica dentro de un campo central, hemos pasado a analizar los sistemas con cuatro electrones, en que, siempre dentro del modelo de pares, se pueden desglosar las contribuciones interelectrónicas como una parte intracapas, asociada a la de los electrones de cada capa entre sí, y otra aportación intercapas, que haría referencia a la interacción por pares entre electrones de distintas capas. Se ha analizado la serie $\text{Li}[-], \dots, \text{Ne}[6+]$, (ISO-4).

Para los tres primeros de esta serie, se ha estudiado la influencia de la base atómica. Los resultados para el Be se muestran en la Tabla V.VII, los otros dos iones reproducen ese comportamiento, por lo que no se presentan. Se comprueba que lo dicho previamente para la serie ISO-2 es aplicable a la de cuatro electrones, es decir, que los distintos métodos son poco sensibles a la calidad de la base empleada, siendo extensibles las consideraciones hechas anteriormente.

De nuevo se ha analizado el efecto de la carga nuclear sobre la E_c global de sistemas atómicos con cuatro electrones; para ello se ha empleado una función de onda capa cerrada del tipo R.H.F. próxima al límite H.F., tomada de la literatura, [86]. Los resultados se muestran en la

Tabla V.VIII.

En principio, se ve que la E_c exacta [95] presenta un aumento mucho más significativo con respecto a Z que en la serie ISO-2, resultado de la mayor "compresibilidad" de la nube $2s$ en relación a la $1s$.

Los valores correspondientes a las ecuaciones basadas en el método del funcional densidad, muestran un comportamiento análogo al discutido precedentemente para sistemas con dos electrones (La ecuación L.C. fué parametrizada considerando diversos átomos entre los que estaba el Be [68]).

Las ecuaciones I y II correspondientes al modelo del factor de correlación se desvían de la E_c exacta a medida que Z aumenta, tal como subrayamos al estudiar los sistemas de dos electrones, este comportamiento está relacionado con el hecho de que el valor de α debe variar con la carga nuclear. Los valores de α requeridos para obtener la E_c exacta con las ecuaciones I y II, son los mostrados en la tabla V.IX. En el caso de cuatro electrones, contrariamente a lo que sucede para los sistemas bielectrónicos, la variación de α con la carga nuclear sigue una ley decreciente en ambas ecuaciones (se da la excepción del Li[-] en la ecuación I).

A primera vista, esto parece estar en contradicción con lo que cabría esperar del modelo del H. de C., pero debemos de tener en cuenta que el modelo del factor de correlación se corresponde muy estrechamente con el modelo de pares

electrónicos, de acuerdo con el modelo de capas para átomos y moléculas. En consecuencia, debemos distinguir dos contribuciones a la E_c total: La E_c intracapas, (relacionada con la interacción entre electrones de la misma capa) y la intercapas (relacionada con la interacción entre electrones de diferentes capas). (Hay que hacer notar que el termino "capa" se aplica aquí para agrupar al conjunto de orbitales con el mismo valor de l y de m).

Desde el punto de vista del modelo del H.de C., el volumen del hueco que rodee a un determinado punto deberá disminuir a medida que Z aumente, por tanto, podemos esperar que, dentro de una capa, α aumente con Z . La situación para la E_c intercapas es distinta; dado que la penetración entre capas se hace mayor con el aumento de Z , el modelo de capas pierde validez y cabe esperar que la contribución intercapas crezca de forma notable. En consecuencia, ya que α representa un valor medio, no debe sorprendernos que esta disminuya a medida que Z aumenta. Con el fin de clarificar el estudio de las ecuaciones I y II, se hace importante una evaluación de las diferentes contribuciones intra e intercapas a la energía de correlación.

V.5.1 Contribuciones Por Capas A La E_c Total.-

Con el fin de determinar estas contribuciones a la E_c , es conveniente escribir la $f.$ de $o.$ en términos de seminales. Así, una función de onda monodeterminantal, con

Un número par de electrones, se puede escribir como:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = N A' \left\{ \underset{1}{\Omega}(1,2) \underset{2}{\Omega}(3,4) \dots \underset{N/2}{\Omega}(N-1,N) \right\} \quad (5.17)$$

donde $\Omega_k(i,j)$ representa una función antisimétrica de dos electrones, conocida como seminal, y A' es el operador que antisimetriza electrones entre diferentes seminales, de forma que la función resultante total estará totalmente antisimetrizada respecto al intercambio de cualquier par de electrones.

En nuestro caso, los sistemas estudiados aquí son capas cerradas singuletes, y la expresión general de estos seminales es:

$$\Omega_k(i,j) = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_k(i) \phi_k(j) \{ \alpha(i) \beta(j) - \beta(i) \alpha(j) \} \quad (5.18)$$

En el caso particular de cuatro electrones, como es el nuestro, es fácil dividir la función de onda en contribuciones inter e intracapas, que en función de los seminales será:

$$\Psi(1,2,3,4) = \Psi_{\text{Intra}}(1,2,3,4) - \Psi_{\text{Inter}}(1,2,3,4) \quad (5.19)$$

$$\Psi_{\text{Intra}}(1,2,3,4) = N [\underset{1}{\Omega}(1,2) \underset{2}{\Omega}(3,4) + \underset{1}{\Omega}(3,4) \underset{2}{\Omega}(1,2)] \quad (5.20)$$

$$\Psi_{(1,2,3,4)}^{\text{Inter}} = N [\Omega_1(3,2) \Omega_2(1,4) + \Omega_1(4,2) \Omega_2(3,2) + \Omega_1(1,3) \Omega_2(2,4) + \Omega_1(1,4) \Omega_2(3,2)] \quad (5.21)$$

De acuerdo con esto, la matriz de densidad de segundo orden será:

$$\rho_2(1',2';1,2) = \rho_2^{\text{Intra}}(1',2';1,2) + \rho_2^{\text{Inter}}(1',2';1,2) - \rho_2'(1',2';1,2) \quad (5.22)$$

donde

$$\rho_2^{\text{Intra}}(1',2';1,2) = \int \Psi_{(1',2',3,4)}^{\text{Intra}*} \Psi_{(1,2,3,4)}^{\text{Intra}} d\bar{r}_3 d\bar{r}_4 \quad (5.23)$$

$$\rho_2^{\text{Inter}}(1',2';1,2) = \int \Psi_{(1',2',3,4)}^{\text{Inter}*} \Psi_{(1,2,3,4)}^{\text{Inter}} d\bar{r}_3 d\bar{r}_4 \quad (5.24)$$

$$\rho'_2(1', 2'; 1, 2) = \int \left\{ \Psi_{(1', 2', 3, 4)}^{\text{Intra}*} \Psi_{(1, 2, 3, 4)}^{\text{Inter}} + \Psi_{(1', 2', 3, 4)}^{\text{Inter}*} \Psi_{(1, 2, 3, 4)}^{\text{Intra}} \right\} d\bar{r}_3 d\bar{r}_4 \quad (5.25)$$

Esta última contribución ρ' es cero por ser el producto de dos funciones que siempre difieren en el intercambio de dos electrones entre seminales.

Si se sustituye la matriz de densidad en la ec.(14) de la ref [53] de Colle y Salvetti, repitiendo sus mismos pasos y considerando las mismas aproximaciones, se llega a las siguientes expresiones para las ecuación I y II

$$E_c^A = -2\pi \int \frac{1}{\beta^3} G^A(\beta, \Delta^A) d\bar{R} \quad (5.26)$$

$$G_I^A(\beta, \Delta^A) = \frac{0.18794 \left(P_{2HF}^A(\bar{R}, \bar{R}) + 0.173 \Delta^A \exp(-0.58/\beta) \right)}{1 + 0.8/\beta} \quad (5.27)$$

$$G_{II}^A(\beta, \Delta^A) = \frac{(0.121 + 0.0458/\beta) P_{2HF}^A(\bar{R}, \bar{R}) - (0.167 + 0.0102/\beta) \Delta^A}{1 + (1.1284 + 0.3183/\beta)/\beta} \quad (5.28)$$

$$\Delta^A = \left\{ \nabla_r^2 P_{2HF}^A(R-r/2; R+r/2) \right\}_{r=0} / \beta^2$$

donde A se refiere a los términos inter e intracapas.

En la Tabla V.X se muestran los resultados del cálculo de la E_c empleando esta partición. Discutamos en primer lugar los obtenidos con la ecuación II. La E_c correspondiente a la capa 2s depende sensiblemente de la carga nuclear; esta dependencia es mucho menor para la capa 1s. Esto era previsible, ya que al aumentar la carga nuclear el orbital 2s se va a ver proporcionalmente más influido que el 1s, que se encuentra menos expandido y por lo tanto con menos posibilidades de contraerse.

Los valores obtenidos para la contribución intercapas son positivos, lo que contradice el concepto de E_c . Pudiera pensarse que esto no es importante ya que está calculado con el valor de $\alpha = 2.29$, que no tiene por que ser el óptimo para esta ecuación y esta contribución. Sin embargo, como se refleja en la fig. V.4, donde se representa la variación de la E_c con α para las contribuciones de capas en el Berilio, la curva intercapas de la ecuación II cruza el eje de las abscisas para valores de α muy grandes e, incluso en esa zona, el valor de la E_c intercapas proporcionado es despreciable. Esta conducta se repite en el resto de la serie. Aparece pues, una insuficiencia en el comportamiento que sería de desear para esta ecuación.

En relación a la I, el comportamiento de las contribuciones 1s y 2s a la E_c es muy similar al ya discutido de la II, estando la E_c 2s más afectada que la E_c 1s por la carga nuclear. La E_c intercapas, en este caso, sí tienen un

carácter negativo, aumentando, en valor absoluto, con la carga nuclear, tal y como era presumible que ocurriera. Así pues, parece ser que esta ecuación no presenta inconsistencias lógicas en este aspecto.

Comparando estas contribuciones con los valores dados en la literatura se observan marcadas diferencias [96]. Los valores medios obtenidos a partir de la tabla 15.4 de ref [96.b], para el Be son: $E_c 1s = -0.0423$ u.a.; $E_c 2s = -0.0450$ u.a., $E_c 1s2s = -0.0052$ y $E_c = -0.0925$ u.a.. Nuestra E_c intracapas para el orbital $1s$ mantiene un acuerdo muy bueno con estos datos, habiendo sólo una desviación del 4%. No sucede lo mismo para las otras dos contribuciones, siendo las desviaciones del orden del 39% para el orbital $2s$ y del 310% para la intercapas.

El hecho de que la desviación en la E_c total sea sólo de 0.1% pone claramente de manifiesto dos particiones muy distintas para la contribución $2s$ e intercapas. La idea de pares acoplados sobre la que se sustenta el enfoque adoptado por C.S. en la obtención de sus expresiones para la E_c choca, en principio, con estas diferencias, sin embargo si existe una fuerte penetración entre las capas, la propia idea de pares puede contribuir a sustentar la validez de un valor no despreciable en la correlación intercapas. Existe otro argumento por el cual no parece carente de sentido (siempre con la restricción que impone una valoración cualitativa) la partición a la que conduce la ecuación I. Así, si

consideramos que el orbital 2s está sensiblemente más difundido que el 1s y que además la carga nuclear efectiva que actúa sobre dicho orbital es próxima a dos (1.95 según las reglas de Slater), cabría esperar que la E_c para un par de electrones en el orbital 2s sea inferior (en valor absoluto) a la E_c para el par de electrones en el orbital 1s.

Los cálculos anteriores han sido realizados todos con un mismo valor de $\alpha = 2.29$. Hemos repetido los cálculos adoptando para cada uno de los elementos de la serie el correspondiente valor de α óptimo de la tabla V.IX. En la tabla V.XI se dan los resultados obtenidos. Puede verse como el comportamiento es semejante al reflejado en la tabla V.X en lo referente a la partición de las distintas contribuciones a la E_c . De ambas tablas, además, puede concluirse que mientras el uso de un valor de α promedio para representar las distintas contribuciones parece adecuado en el caso de la ecuación I, no sucede así con la II.



Tablè V.VII.-

 Energías de correlación del Berilio utilizando distintas bases.
 En u.s.

Base	$E_{exc} - E_{HF}$	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
6-STO ⁸¹	-0.0940	-0.0926	-0.0871	-0.2324	-0.1014	-0.1167	-0.1002	-0.0821
10-GTO ⁸⁷	-0.0942	-0.0926	-0.0872	-0.2325	-0.1015	-0.1167	-0.1003	-0.0822
3,3,2,3-GTO ⁹⁰	-0.0945	-0.0928	-0.0869	-0.2324	-0.1014	-0.1167	-0.1002	-0.0820
5,2,1,1-GTO ⁹²	-0.0959	-0.0930	-0.0871	-0.2323	-0.1014	-0.1166	-0.1002	-0.0817
STO-6G ⁸⁸	-0.1636	-0.0992	-0.0896	-0.2397	-0.1061	-0.1208	-0.1042	-0.0914
STO-5G ⁸⁸	-0.1738	-0.0992	-0.0896	-0.2397	-0.1061	-0.1208	-0.1042	-0.0915
STO-4G ⁸⁸	-0.2046	-0.0994	-0.0895	-0.2396	-0.1060	-0.1207	-0.1041	-0.0915
STO-3G ⁸⁸	-0.3151	-0.0985	-0.0902	-0.2393	-0.1058	-0.1206	-0.1040	-0.0925
Ec exacta =	-0.0940 [97]	-0.0944 [94]						

CALCULOS Y RESULTADOS

Pag. V-36

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Tabla V.VIII.-

Energías de correlación para la serie ISO-4. En u.a., Base ref [86].

Sistema	Exacta	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
Li	-0.0725	-0.0701	-0.0730	-0.1927	-0.0772	-0.0942	-0.0803	-0.0323
Be	-0.0944	-0.0926	-0.0871	-0.2323	-0.1014	-0.1167	-0.1002	-0.0820
B ⁺	-0.1123	-0.1060	-0.0965	-0.2585	-0.1203	-0.1307	-0.1137	-0.1042
C ²⁺	-0.1268	-0.1149	-0.1034	-0.2791	-0.1360	-0.1414	-0.1243	-0.1184
N ³⁺	-0.1412	-0.1213	-0.1088	-0.2964	-0.1495	-0.1501	-0.1330	-0.1285
O ⁴⁺	-0.1551	-0.1260	-0.1132	-0.3113	-0.1614	-0.1574	-0.1404	-0.1362
F ⁵⁺	-0.1684	-0.1295	-0.1168	-0.3245	-0.1720	-0.1640	-0.1469	-0.1423
Ne ⁶⁺	-0.1814	-0.1323	-0.1198	-0.3364	-0.1815	-0.1698	-0.1526	-0.1472

Tabla V.IX.-

Valores de α precisos para obtener la E_c exacta para la serie Iso-4. Base de ref. [86].

	- Li	Be	+ B	2+ C	3+ N	4+ O	5+ F	6+ Ne
C.S. I	2.25	2.27	2.23	2.20	2.15	2.10	2.06	2.01
C.S. II	2.29	2.23	2.17	2.15	2.11	2.07	2.03	2.01

CALCULOS Y RESULTADOS

Pag. V-37

Tabla V.X.-

Energías de correlación inter- e intra-capas para la serie Iso-4.
En u.a., Base de ref. [86].

	C.S. I				C.S. II			
	Ec 1s	Ec 2s	Intra	Inter	Ec 1s	Ec 2s	Intra	Inter
Li ⁻	-0.0436	-0.0187	-0.0623	-0.0078	-0.0641	-0.0204	-0.0845	0.0115
Be	-0.0441	-0.0276	-0.0717	-0.0209	-0.0672	-0.0356	-0.1029	0.0157
B ⁺	-0.0444	-0.0306	-0.0750	-0.0310	-0.0692	-0.0449	-0.1141	0.0177
C ²⁺	-0.0445	-0.0317	-0.0762	-0.0388	-0.0707	-0.0515	-0.1222	0.0188
N ³⁺	-0.0445	-0.0319	-0.0765	-0.0448	-0.0717	-0.0566	-0.1283	0.0195
O ⁴⁺	-0.0446	-0.0317	-0.0763	-0.0497	-0.0725	-0.0607	-0.1332	0.0200
F ⁵⁺	-0.0446	-0.0313	-0.0759	-0.0536	-0.0732	-0.0640	-0.1372	0.0204
Ne ⁶⁺	-0.0446	-0.0307	-0.0753	-0.0570	-0.0737	-0.0669	-0.1405	0.0208

Tabla V.XI.-

Energías de correlación inter- e intra-capas para la serie Iso-4
obtenidas con los valores óptimos de α , Base de ref. [86].

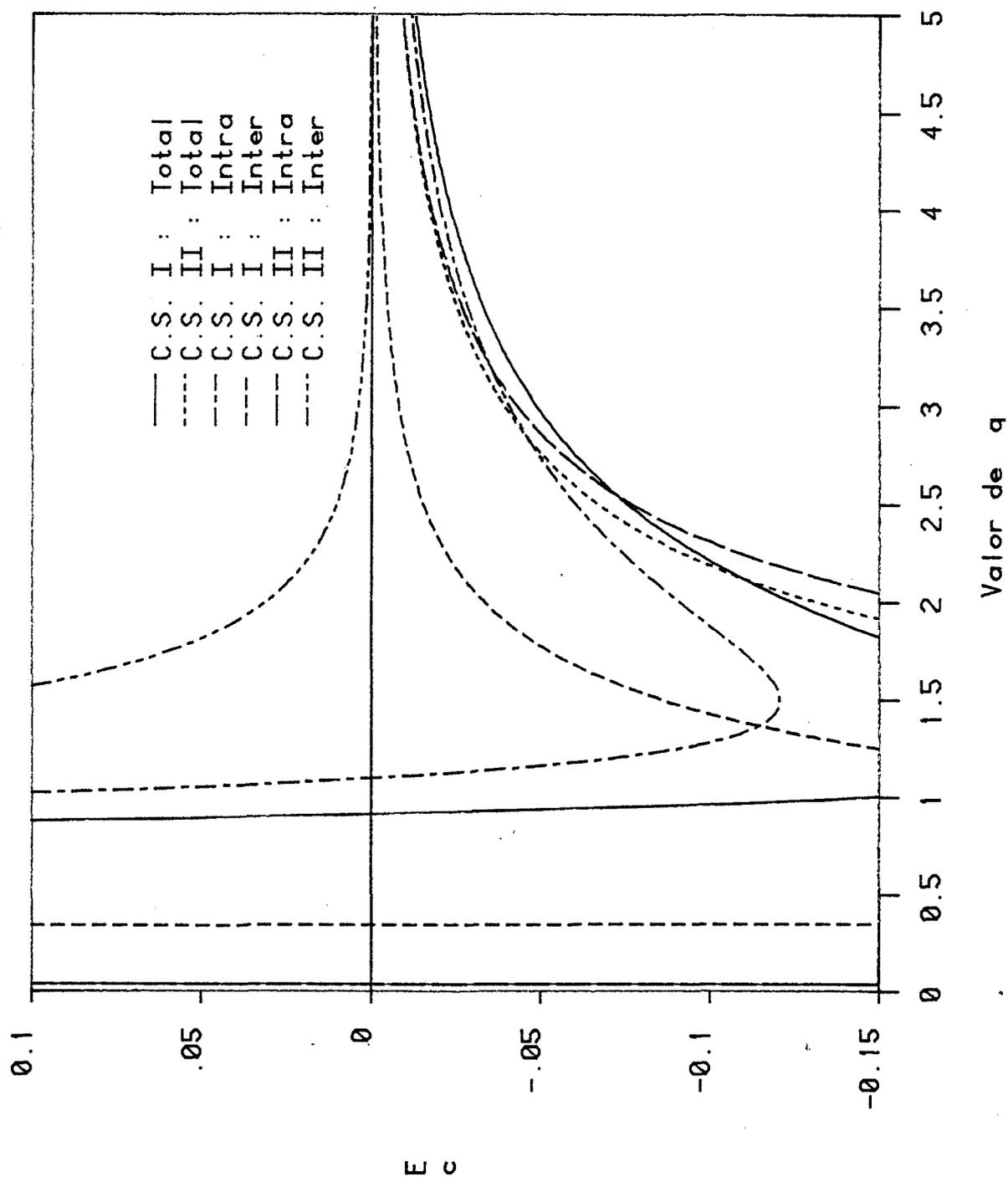
	C.S. I				C.S. II			
	Ec 1s	Ec 2s	Intra	Inter	Ec 1s	Ec 2s	Intra	Inter
Li ⁻	-0.0450	-0.0194	-0.0645	-0.0082	-0.0641	-0.0204	-0.0845	0.0115
Be	-0.0448	-0.0281	-0.0729	-0.0215	-0.0736	-0.0388	-0.1124	0.0180
B ⁺	-0.0462	-0.0323	-0.0786	-0.0342	-0.0834	-0.0536	-0.1370	0.0234
C ²⁺	-0.0474	-0.0345	-0.0819	-0.0461	-0.0879	-0.0638	-0.1517	0.01263
N ³⁺	-0.0484	-0.0356	-0.0840	-0.0576	-0.0954	-0.0751	-0.1705	0.0304
O ⁴⁺	-0.0493	-0.0358	-0.0851	-0.0692	-0.1034	-0.0864	-0.1898	0.0349
F ⁵⁺	-0.0500	-0.0355	-0.0855	-0.0828	-0.1119	-0.0981	-0.2101	0.0398
Ne ⁶⁺	-0.0505	-0.0346	-0.0851	-0.0979	-0.1169	-0.1066	-0.2235	0.0428



Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

Figura V.4 .- Variación de la E_c total y por capas para el Berilio, calculadas con las ecuaciones I y II de Colle y Salvetti.





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V.6 SISTEMAS ATOMICOS CAPA CERRADA CON DIEZ ELECTRONES

Hasta aquí se han analizado sistemas atómicos capa cerrada, bien descritos por funciones con orbitales atómicos del tipo s únicamente. Vamos ahora a estudiar sistemas que tienen ocupados orbitales del tipo p . Los casos a analizar seguidamente son los estados fundamentales de la serie isoelectrónica del Ne - Ar[8+], (ISO-10). El objetivo es ver la influencia que ejerce una dependencia angular en la función de onda, sobre la correlación, al tiempo que se estudia la respuesta de estos métodos al tratar sistemas con un número de electrones no tan pequeño como los anteriores y que es del orden que se presenta en problemas de interés químico.

La Tabla V.XII muestra los resultados obtenidos con los diversos métodos. En la columna primera aparecen las E_c exactas, dadas por Veillard y Clementi [97]. De esta tabla se aprecia, en general, una sustancial mejora, en términos globales, para los métodos del funcional densidad. Recordemos, sin embargo, que los métodos de L.-C. y M.B. se parametrizaron para obtener, entre otras, la E_c del Ne.

Con respecto a los funcionales del factor de correlación, si bien la ecuación C.S. I sigue proporcionando buenos resultados, no sucede lo mismo con la II. Consecuentemente con lo dicho para sistemas de dos y cuatro electrones, hemos obtenido los valores óptimos de α

correspondientes a las ecuaciones I y II en la serie isoelectrónica. Los resultados se muestran en la tabla V.XIII. Respecto a la ecuación I, vemos que α comienza aumentando liseramente hasta el valor de 2.29, que se mantiene hasta el P[5+], en que empieza a descender para llegar a 2.27. De todas formas, las variaciones son muy pequeñas, lo que parece indicarnos que los efectos debidos a las correlaciones inter e intra, de tendencia opuesta y ya analizada precedentemente, se equilibran para estos sistemas. La variación de α para la ecuación II es creciente de forma continuada, aunque amortiguándose dicho crecimiento al final de la serie.

Al igual que se hizo con la serie de cuatro electrones, han sido analizadas las contribuciones intra e intercapas para la serie ISO-10. En este caso aparecen seis distintas contribuciones, $1s1s$, $2s2s$, $2p2p$, $1s2s$, $1s2p$ y $2s2p$.

La obtención de las correspondientes expresiones para la E_c , en términos de las distintas contribuciones de capas, requiere de nuevo expresar la densidad de segundo orden en términos de seminales. Las deducciones para el caso general son algo más complicadas que las correspondientes al caso de cuatro electrones, sin embargo el procedimiento es semejante al ya descrito (ecuaciones 5.26 - 5.28). Por esta causa nos limitamos a dar las expresiones finales, restringidas a aquellos sistemas representados por un determinante de Slater:

$$\begin{aligned}
 P_{\frac{1}{2}}(R, R) &= 2 \left\{ \sum_i^c \phi_i^*(R) \phi_i(R) \phi_i^*(R) \phi_i(R) \right. \\
 &+ \sum_i^c \sum_{j>i}^c \phi_i^*(R) \phi_i(R) \phi_j^*(R) \phi_j(R) + \sum_i^c \sum_l^c \phi_i^*(R) \phi_i(R) \phi_l^*(R) \phi_l(R) \left. \right\}
 \end{aligned}
 \tag{5.29}$$

$$\left\{ \nabla_r^2 P_{\frac{1}{2}}(r, r; r, r) \right\}_{r=0} = \left\{ \nabla_r^2 P_{\frac{1}{2}}^{\text{Intra}}(r, r; r, r) \right\}_{r=0} + \left\{ \nabla_r^2 P_{\frac{1}{2}}^{\text{Inter}}(r, r; r, r) \right\}_{r=0}
 \tag{5.30}$$

con

$$\left\{ \nabla_r^2 P_{\frac{1}{2}}^{\text{Intra}}(r, r; r, r) \right\}_{r=0} = \sum_i^c 2 \phi_i^*(R) \phi_i(R) \left[\phi_i^*(R) \nabla^2 \phi_i(R) - \left(\nabla \phi_i(R) \right)^2 \right]
 \tag{5.31}$$



$$\begin{aligned}
 \left\{ \nabla_{\gamma}^2 \text{Inter} P(r_1, r_2; r_1, r_2) \right\}_{r=0} &= \sum_i^c \sum_{j>i}^c \{ 2\phi_i^*(R)\phi_i(R)\phi_j^*(R)\nabla^2\phi_j(R) + 3(\bar{\nabla}\phi_j(R))^2 \\
 &+ 2\phi_j^*(R)\phi_j(R)\phi_i^*(R)\nabla^2\phi_i(R) + 3(\bar{\nabla}\phi_i(R))^2 \\
 &- 16(\phi_i^*(R)\bar{\nabla}\phi_i(R))(\phi_j^*(R)\bar{\nabla}\phi_j(R)) \} \\
 &+ \sum_i^c \sum_1^o \{ \phi_i^*(R)\phi_i(R)\phi_1^*(R)\nabla^2\phi_1(R) + 3(\bar{\nabla}\phi_1(R))^2 \\
 &+ \phi_1^*(R)\phi_1(R)\phi_i^*(R)\nabla^2\phi_i(R) + 3(\bar{\nabla}\phi_i(R))^2 \\
 &- 8(\phi_i^*(R)\bar{\nabla}\phi_i(R))(\phi_1^*(R)\bar{\nabla}\phi_1(R)) \}
 \end{aligned} \tag{5.32}$$

donde c y o indican las capas cerradas y abierta, de existir ésta última en la función de onda.

En las tablas V.XIV, V.XV se muestran los resultados obtenidos con las ecuaciones C.S. I y II, respectivamente, para toda la serie isoelectrónica, habiéndose utilizado para todos ellos el valor de $\alpha = 2.29$. Las conclusiones que se pueden alcanzar a partir de ellos son semejantes a las ya comentadas precedentemente para los sistemas de cuatro electrones; así, de nuevo se manifiesta mal condicionamiento

de la ecuación II para reproducir todas estas contribuciones, ya que vuelven a surgir valores positivos para contribuciones intercapas. Es, sin embargo, interesante resaltar que estos aparecen en aquellas contribuciones que involucran a orbitales $1s$. Si además tenemos en cuenta que la contribución $1s$ aparece marcadamente sobrevalorada en todos los elementos de la serie, podemos aventurar que muy posiblemente este mal comportamiento de la ecuación II sea debido únicamente a que el valor de α utilizado es inadecuado para los electrones $1s$. La anterior observación concuerda con la conclusión a que llegábamos al estudiar la serie de cuatro electrones y de nuevo vuelve a manifestarse aquí, según la cual no resulta adecuado, en la utilización de C.S. II, un valor promedio de α . Desafortunadamente, al analizar la dependencia de cada una de las contribuciones respecto a α , ya observamos, en el caso de cuatro electrones, que era imposible encontrar valores de α aptos para la Ec intercapas.

Por el contrario, la ecuación C.S. I conduce a resultados razonables y paralelos a los obtenidos en la serie ISO-4. En la tabla V.XVIII se comparan estos resultados con los de la literatura, calculados mediante técnicas 'many-body'. La concordancia para las contribuciones intracapas entre éstos y las de la ecuación I es buena. En todos los casos se aprecia una mayor contribución a la Ec de la capa $2p$ que la $2s$, resultado acorde con la mayor penetración a través de la nube $1s$ de la densidad $2p$ respecto



a la 2s. Esta mayor penetración es también responsable de que la E_c 1s-2p sea mayor que la 1s-2s. En la misma línea de razonamiento se explican los valores más elevados para la contribución intercapas 2s-2p.

CALCULOS Y RESULTADOS

Pag. V-45



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla V.XII.-

Energías de correlación para la serie ISO-10. En u.a.,
Base ref [86].

Sistema	Exacta	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
Ne	-0.393	-0.3753	-0.2269	-0.7513	-0.3810	-0.3789	-0.3391	-0.3923
⁺ Na	-0.396	-0.3898	-0.2385	-0.7904	-0.4128	-0.3991	-0.3586	-0.4191
²⁺ Mg	-0.402	-0.4007	-0.2475	-0.8244	-0.4406	-0.4167	-0.3752	-0.4398
³⁺ Al	-0.409	-0.4093	-0.2547	-0.8546	-0.4654	-0.4322	-0.3898	-0.4564
⁴⁺ Si	-0.417	-0.4161	-0.2606	-0.8819	-0.4878	-0.4465	-0.4028	-0.4701
⁵⁺ P	-0.426	-0.4218	-0.2656	-0.9068	-0.5082	-0.4593	-0.4146	-0.4817
⁶⁺ S	-0.434	-0.4265	-0.2699	-0.9298	-0.5270	-0.4710	-0.4254	-0.4915
⁷⁺ Cl	-0.442	-0.4304	-0.2736	-0.9511	-0.5444	-0.4820	-0.4352	-0.4999
⁸⁺ Ar		-0.4339	-0.2769	-0.9710	-0.5605	-0.4920	-0.4445	-0.5074

Tabla V.XIII.-

Valores de α precisos para obtener la E_c exacta para la serie Iso-10.
Base de ref. [86].

	Ne	⁺ Na	²⁺ Mg	³⁺ Al	⁴⁺ Si	⁵⁺ P	⁶⁺ S	⁷⁺ Cl
C.S. I	2.25	2.28	2.29	2.29	2.29	2.28	2.28	2.27
C.S. II	1.86	1.89	1.92	1.92	1.93	1.93	1.93	1.93

Tabla V.XIV.-

Energías de correlación inter- e intra-capas para la serie Iso-10 con la ecuación C.S. I. En u.a., Base de ref. [86].

	1s	2s	2p	1s-2s	1s-2p	2s-2p
Ne	-0.0453	-0.0144	-0.1524	-0.0144	-0.0540	-0.0948
⁺ Ne	-0.0450	-0.0145	-0.1590	-0.0144	-0.0594	-0.0978
²⁺ Mg	-0.0449	-0.0147	-0.1647	-0.0142	-0.0624	-0.0996
³⁺ Al	-0.0448	-0.0148	-0.1686	-0.0144	-0.0654	-0.1008
⁴⁺ Si	-0.0447	-0.0149	-0.1716	-0.0146	-0.0678	-0.1020
⁵⁺ P	-0.0447	-0.0150	-0.1743	-0.0146	-0.0702	-0.1032
⁶⁺ S	-0.0446	-0.0150	-0.1767	-0.0148	-0.0720	-0.1038
⁷⁺ Cl	-0.0445	-0.0151	-0.1785	-0.0150	-0.0732	-0.1044
⁸⁺ Ar	-0.0444	-0.0151	-0.1800	-0.0150	-0.0750	-0.1050

Tabla V.XV.-

Energías de correlación inter- e intra-capas para la serie Iso-10 con la ecuación C.S. II. En u.a., Base de ref. [86].

	1s	2s	2p	1s-2s	1s-2p	2s-2p
Ne	-0.0630	-0.0140	-0.0882	0.0006	0.0030	-0.0654
+ Na	-0.0622	-0.0145	-0.0936	-0.0002	0.0018	-0.0708
2+ Mg	-0.0616	-0.0150	-0.0981	-0.0004	0.0006	-0.0720
3+ Al	-0.0610	-0.0155	-0.1017*	-0.0006	-0.0012	-0.0744
4+ Si	-0.0604	-0.0159	-0.1044	-0.0010	-0.0012	-0.0762
5+ P	-0.0601	-0.0164	-0.1068	-0.0012	-0.0018	-0.0774
6+ S	-0.0596	-0.0168	-0.1095	-0.0014	-0.0024	-0.0786
7+ Cl	-0.0593	-0.0171	-0.1107	-0.0016	-0.0030	-0.0798
8+ Ar	-0.0590	-0.0175	-0.1122	-0.0009	-0.0036	-0.0810

Tabla V.XVI.-

Energías de correlación inter- e intra-capas para la serie Iso-10 con la ecuación C.S. I, con el valor de α óptimo. En u.a., Base de ref. [86].

	1s	2s	2p	1s-2s	1s-2p	2s-2p
Ne	-0.0465	-0.0150	-0.1596	-0.0152	-0.0582	-0.0990
⁺ Ne	-0.0457	-0.0148	-0.1629	-0.0148	-0.0602	-0.0996
²⁺ Ne	-0.0449	-0.0147	-0.1647	-0.0142	-0.0624	-0.0996
³⁺ Al	-0.0448	-0.0148	-0.1686	-0.0144	-0.0654	-0.1008
⁴⁺ Si	-0.0447	-0.0149	-0.1716	-0.0146	-0.0678	-0.1020
⁵⁺ P	-0.0453	-0.0152	-0.1791	-0.0152	-0.0726	-0.1056
⁶⁺ S	-0.0453	-0.0153	-0.1812	-0.0152	-0.0744	-0.1062
⁷⁺ Cl	-0.0452	-0.0153	-0.1827	-0.0154	-0.0756	-0.1068

Tabla V.XVII.-

Energías de correlación inter- e intra-capas para la serie Iso-10 con la ecuación C.S. II; con el valor de α óptimo. En u.a., Base de ref. [86].

	1s	2s	2p	1s-2s	1s-2p	2s-2p
Ne	-0.1319	-0.0279	-0.1489	0.0068	0.0263	-0.1179
⁺ Ne	-0.1228	-0.0275	-0.1559	0.0048	0.0218	-0.1210
²⁺ Mg	-0.1148	-0.0271	-0.1585	0.0032	0.0178	-0.1216
³⁺ Al	-0.1136	-0.0281	-0.1655	0.0024	0.0163	-0.1264
⁴⁺ Si	-0.1105	-0.0286	-0.1687	0.0017	0.0142	-0.1283
⁵⁺ P	-0.1097	-0.0295	-0.1733	0.0012	0.0130	-0.1315
⁶⁺ S	-0.1089	-0.0303	-0.1771	-0.0007	-0.0119	-0.1343
⁷⁺ Cl	-0.1083	-0.0311	-0.1805	-0.0003	-0.0109	-0.1366



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla V.XVIII .-
Energías de correlación para el Neón

	1s	1s-2s	2s	1s-2p	2s-2p	2p	Total
C.S. I	-0.0453	-0.0144	-0.0144	-0.0540	-0.0948	-0.1524	-0.3753
C.S. II	-0.0630	0.0006	-0.0140	0.0030	-0.0654	-0.0882	-0.2270
²⁹ IEPA	-0.0399	-0.0051	-0.0108	-0.0199	-0.0815	-0.2249	-0.3821
⁹⁸ LDE	-0.0273	-0.0040	-0.0120	-0.0235	-0.0908	-0.2333	-0.3909
⁹⁹ Pertur. 2 orden	-0.0402	-0.0056	-0.0120	-0.0222	-0.0873	-0.2210	-0.3883
⁹⁹ Pertur. 3 orden	-0.0410	-0.0057	-0.0124	-0.0224	-0.0882	-0.2151	-0.3848
⁹⁹ CPMET-ISPC	-0.0411	-0.0057	-0.0125	-0.0231	-0.0894	-0.2114	-0.3832
LDE	"Linked - Diagram Expansion"						
CPMET-ISPC	" Coupled-pair many-electron theory - Intra shell pairs couplings "						



V.7 CALCULO DE LA ENERGIA DE CORRELACION DE MOLECULAS SENCILLAS.

Presentamos a continuación los resultados de cálculos realizados sobre las moléculas LiH y BH, en sus estados electrónicos fundamentales y a las correspondientes distancias internucleares de equilibrio. Las funciones de onda se han calculado en la aproximación RHF. Con esto pretendemos extender el estudio de los métodos de correlación considerados, a sistemas moleculares, pero manteniendo aún la restricción de capa cerrada.

V.7.1 Molécula LiH.-

Los cálculos han sido realizados a la distancia internuclear de equilibrio (3.015 u.a. [100]). Se han obtenido varias funciones de onda de diversa calidad (Ver primera columna de la tabla V.XIX). Con el fin de detectar las zonas que podrían generar problemas numéricos en la integración, se ha representado la proyección de la densidad en un plano que comprende el eje de enlace, de esta forma se establecen los límites óptimos de integración; esto mismo se hará con la otra molécula estudiada. En la tabla V.XIX presentamos los resultados obtenidos para cada f. de o.. Al analizar la variación de los resultados con la base empleada, se ve como persiste la insensibilidad frente a la calidad de la f. de o.. Centrando nuestra atención en los resultados numéricos y fijándonos en los obtenidos con la f.

de σ , más próxima al límite H.F., vemos que los métodos del funcional densidad de Gombas y C.G.K/2 siguen dando valores excesivamente grandes de la E_c , el de M. B. dan un excelente resultado y los otros dos funcionales de este tipo, L.C. y S.P.P., presentan unos valores ligeramente superiores en magnitud, aunque no excesivamente alejados del valor exacto. De las dos ecuaciones de C.S., ambas dan resultados buenos, destacando la ecuación I, con un error menor al 3%.

Al igual que se hiciera en anteriores ocasiones, se han calculado las contribuciones intra e intercapas con las ecuaciones del factor de correlación. En la tabla V.XX se detallan los valores obtenidos con la f . de σ , más próxima al límite H.F., junto a otros datos de la literatura. Se aprecia, una vez más, el carácter positivo de la E_c intercapas calculada con C.S. II, presentando, por lo tanto, la misma incongruencia ya manifestada en los sistemas previamente estudiados. La ecuación I reproduce unos resultados altamente concordantes con los de la literatura, con un ligero exceso en la contribución intracapas 1σ y algo mayor, al menos proporcionalmente, en la intercapas.

CALCULOS Y RESULTADOS

Pag. V-53



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla V.XIX.-

Energía de correlación del LiH a la distancia de equilibrio, con diversas bases. (R = 3.015 u.a. [100])

Base	E Exc	-E HF	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
6-311G** ¹⁰¹	-0.0845		-0.0852	-0.0912	-0.2256	-0.0943	-0.1134	-0.0973	-0.0839
6-311G ¹⁰¹	-0.0857		-0.0851	-0.0884	-0.2255	-0.0942	-0.1133	-0.0973	-0.0837
6-31G ¹⁰²	-0.0910		-0.0853	-0.0887	-0.2255	-0.0942	-0.1133	-0.0972	-0.0838
4-31G ¹⁰²	-0.0932		-0.0852	-0.0888	-0.2255	-0.0942	-0.1134	-0.0973	-0.0836
ST0-6G ⁸⁸	-0.1183		-0.0863	-0.0828	-0.2276	-0.0958	-0.1144	-0.0984	-0.0860
ST0-3G ⁸⁸	-0.2083		-0.0868	-0.0789	-0.2273	-0.0956	-0.1142	-0.0983	-0.0867
Ec exacta = -0.083 u.a. [103]									

Tabla V.XX.-

Energía de correlación intra e inter capas del LiH.

Capa	Perturb. [104]	Perturb. [105]	Perturb. [106]	IEPA [107]	C.S. I	C.S. II
1 σ	-0.0359	-0.0396	-0.0376	-----	-0.0435	-0.0643
2 σ	-0.0310	-0.0357	-0.0341	-0.0318	-0.0333	-0.0442
Inter	-0.0026	-0.0029	-0.0023	-----	-0.0084	0.0174

V.7.2 Molécula BH.-

La energía de correlación de esta molécula ha sido calculada a la distancia de equilibrio (2.336 u.a. [108]). El estudio de la dependencia de la E_c frente a la calidad de la base conduce a las mismas conclusiones alcanzadas ya con la molécula LiH. En la tabla V.XXI se reproducen los resultados obtenidos. Hay que señalar sólo que en este sistema todas las ecuaciones, a excepción de C.G.K/2 y Gombas, proporcionan valores numéricos buenos.

En la tabla V.XXII se presentan las contribuciones por capas a la E_c , calculadas con las ecuaciones de C.S., junto a otros resultados tomados de la literatura. De nuevo se reproduce el comportamiento ya comentado con anterioridad; la ecuación II da energías intercapas positivas. Los resultados de la ecuación I, refuerzan la interpretación dada ya a las contribuciones por capas a la energía de correlación; en esta tabla las capas coinciden con los O.M. localizados, de tal forma que los O.M. 1σ y 2σ son, fundamentalmente, los orbitales $1s$ y $2s$ del B, respectivamente, mientras que el 3σ es el orbital de enlace, e involucra, preferentemente, a los O.A. $2p_z$ del B y $1s$ del H.

CALCULOS Y RESULTADOS

Pag. V-55



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla V.XXI.-

Energía de correlación del BH a la distancia de equilibrio, con diversas bases. (R = 2.336 u.a. [108]).

Base	$E_{Exc} - E_{HF}$	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
¹⁰¹ 6-311G**	-0.1590	-0.1464	-0.1403	-0.3602	-0.1579	-0.1821	-0.1568	-0.1409
¹⁰¹ 6-311G	-0.1680	-0.1461	-0.1404	-0.3598	-0.1577	-0.1819	-0.1566	-0.1404
¹⁰² 6-31G	-0.1774	-0.1469	-0.1426	-0.3611	-0.1584	-0.1827	-0.1572	-0.1420
¹⁰² 4-31G	-0.2095	-0.1475	-0.1431	-0.3614	-0.1586	-0.1828	-0.1574	-0.1428
⁸⁸ STO-6G	-0.2850	-0.1499	-0.1485	-0.3704	-0.1650	-0.1874	-0.1622	-0.1505
⁸⁸ STO-3G	-0.5323	-0.1498	-0.1490	-0.3700	-0.1647	-0.1872	-0.1621	-0.1518
E _c exacta = -0.155 u.a. [106]								

Tabla V.XXII.-

Energía de correlación intra e inter capas del BH a la distancia de equilibrio.

Capas	Perturb. [105]	Perturb. [106]	I.E.P.A. [107]	[*] Perturb. [104]	Perturb. [109]	C.S. I	C.S. II
1 σ	-0.0357	-0.0374	-----	-0.0346	-0.0350	-0.0444	-0.0680
2 σ	-0.0296	-0.0356	-0.0328	-0.0240	-0.0328	-0.0239	-0.0340
3 σ	-0.0379	-0.0492	-0.0458	-0.0280	-0.0458	-0.0274	-0.0356
1-2	-0.0037	-0.0022	-----	-0.0032	-0.0018	-0.0201	0.0101
1-3	-0.0043	-0.0041	-----	-0.0033	-0.0040	-0.0067	0.0047
2-3	-0.0356	-0.0199	-0.0177	-0.0298	-0.0177	-0.0239	-0.0123
* A una distancia internuclear			R = 2.329 u.a.				

V.8 SISTEMAS ATOMICOS CAPA ABIERTA.

Una vez analizado el comportamiento de los métodos aquí estudiados para sistemas capa cerrada, vamos a proceder a su aplicación a capas abiertas dobles. Los sistemas analizados en este apartado son las series isoelectrónicas del Li (ISO-3) y del Boro (ISO-5), estando bien definidos por una función de onda monodeterminantal, con lo que son válidas las expresiones dadas para la matriz de densidad de segundo orden en el apéndice C.

V.8.1 Serie Isoelectrónica Li - Ne[7+].

El procedimiento seguido es semejante al efectuado al analizar los sistemas capa cerrada; así, se ha comenzado por estudiar la dependencia respecto a la base atómica; para ello se han recopilado diversas funciones de onda de la literatura [81] y de cálculos efectuados por nosotros [Gaussian70], las cuales han sido obtenidas mediante dos vías, por cálculos U.H.F., empleando el método de Pople y Nesbet [110], y por cálculos R.H.F. con el ~~de ref~~ [111].

Los métodos, U.H.F. y R.H.F., proporcionan la misma energía H.F., considerada únicamente hasta la cuarta cifra decimal, (los cálculos con la base 6)1,1,1-GTO de Clementi [92], difieren en 0.0001 u.a.).

Los resultados de estos cálculos se muestran en la primera columna de la tabla V.XXIII. Esta tabla vuelve a reproducir el comportamiento ya señalado reiteradamente. Esto es, la aparición de dos familias de soluciones y la constancia de la E_c en cada uno de ellas. Al igual que sucede con la energía H.F., la E_c es la misma para las soluciones RHF y UHF.

En la Tabla V.XXIV se muestran las E_c calculadas para toda la serie isoelectrónica, empleando funciones de onda próximas al límite H.F. [86]. La E_c exacta se ha tomado de la ref. [94]. El comportamiento global es semejante al presentado por los sistemas de dos y cuatro electrones, así, los funcionales de Gombas y C.G.K/2 siguen dando unos valores para la E_c excesivamente altos, y el resto proporciona valores próximos a la E_c exacta, si bien todos ellos la sobreestiman ligeramente.

En la fig. V.5 se representa la E_c frente a α , para las ecuaciones C.S. I y II y el átomo de Li. El comportamiento es análogo al de los sistemas capa cerrada, siendo posible, al igual que en otras ocasiones, buscar valores de α óptimos para el cálculo de la E_c con ambas ecuaciones. En la tabla V.XXV se reproducen los valores óptimos de α para la serie isoelectrónica.



La contribuciones por capas a la Ec total son las dadas en la tabla V.XXVI. De nuevo se refleja aquí la inadecuación de la ecuación II para reproducir este tipo de contribuciones y, al igual que señalamos en ocasiones precedentes, no resulta posible encontrar valores de α capaces de remediar esta situación. Respecto a la ecuación I, esta parece exagerar la dependencia de la Ec intercapas respecto a la carga nuclear, así su valor en el Ne[7+] es ya del orden del correspondiente a la Ec $1s^2$. Este comportamiento se acentúa aquí en relación a las otras series estudiadas.

Tabla V.XXIII .-

Energías de correlación para el Li con diversas bases. En u.a.
(* = RHF, ** = UHF).

Base	$E - E_{\text{Exc}}$	E_{HF}	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2
⁸¹ 6-STO (*)	-0.0454	-0.0515	-0.0535	-0.1677	-0.0689	-0.0832	
⁸⁷ 10-GTO (* y **)	-0.0456	-0.0515	-0.0535	-0.1677	-0.0689	-0.0832	
⁹¹ 10-GTO (* y **)	-0.0456	-0.0515	-0.0535	-0.1677	-0.0689	-0.0832	
⁹² 6,1,1,1-GTO (*)	-0.0460	-0.0513	-0.0535	-0.1677	-0.0689	-0.0832	
⁹² 6,1,1,1-GTO (**)	-0.0459	-0.0513	-0.0536	-0.1676	-0.0689	-0.0832	
⁸⁸ STO-6G (* y **)	-0.0782	-0.0553	-0.0527	-0.1719	-0.0705	-0.0857	
⁸⁸ STO-5G (* y **)	-0.0838	-0.0553	-0.0528	-0.1719	-0.0705	-0.0856	
⁸⁸ STO-4G (* y **)	-0.1013	-0.0553	-0.0527	-0.1718	-0.0704	-0.0856	
⁸⁸ STO-3G (* y **)	-0.1626	-0.0549	-0.0526	-0.1716	-0.0703	-0.0855	
E _c exacta = -0.0453 u.a. [112]							

Tabla V.XXIV.-

Energías de correlación para la serie ISO-3. En u.a., Base ref [86].

Sistema	Exacta	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
Li	-0.0453	-0.0515	-0.0528	-0.1677	-0.0689	-0.0832	-0.0626	-0.0575
⁺ Be	-0.0475	-0.0611	-0.0539	-0.1916	-0.0839	-0.0964	-0.0714	-0.0750
²⁺ B	-0.0489	-0.0685	-0.0549	-0.2097	-0.0959	-0.1060	-0.0781	-0.0854
³⁺ C	-0.0498	-0.0742	-0.0557	-0.2244	-0.1060	-0.1137	-0.0835	-0.0926
⁴⁺ N	-0.0505	-0.0788	-0.0564	-0.2369	-0.1147	-0.1201	-0.0881	-0.0980
⁵⁺ O	-0.0510	-0.0825	-0.0569	-0.2478	-0.1223	-0.1255	-0.0920	-0.1020
⁶⁺ F	-0.0513	-0.0856	-0.0573	-0.2575	-0.1290	-0.1304	-0.0955	-0.1053
⁷⁺ Ne	-0.0516	-0.0881	-0.0576	-0.2662	-0.1351	-0.1347	-0.0985	-0.1080

Tabla V.XXV.-

Valores de n precisos para obtener la E_c exacta para la serie Iso-3.
Base de ref. [86].

	Li	⁺ Be	²⁺ B	³⁺ C	⁴⁺ N	⁵⁺ O	⁶⁺ F	⁷⁺ Ne
C.S. I	2.43	2.56	2.63	2.68	2.71	2.74	2.77	2.78
C.S. II	2.41	2.39	2.39	2.37	2.38	2.38	2.38	2.38

CALCULOS Y RESULTADOS

Pag. V-61

Tabla V.XXVI.-

Energías de correlación inter- e intra-capas
para la serie Iso-3. En u.a., Base de ref. [86].

	C.S. I		C.S. II	
	Intra	Inter	Intra	Inter
Li	-0.0436	-0.0079	-0.0641	0.0113
⁺ Be	-0.0442	-0.0169	-0.0681	0.0142
²⁺ B	-0.0445	-0.0240	-0.0707	0.0159
³⁺ C	-0.0446	-0.0297	-0.0726	0.0169
⁴⁺ N	-0.0446	-0.0342	-0.0740	0.0177
⁵⁺ O	-0.0446	-0.0379	-0.0751	0.0182
⁶⁺ F	-0.0446	-0.0410	-0.0759	0.0187
⁷⁺ Ne	-0.0446	-0.0436	-0.0766	0.0190

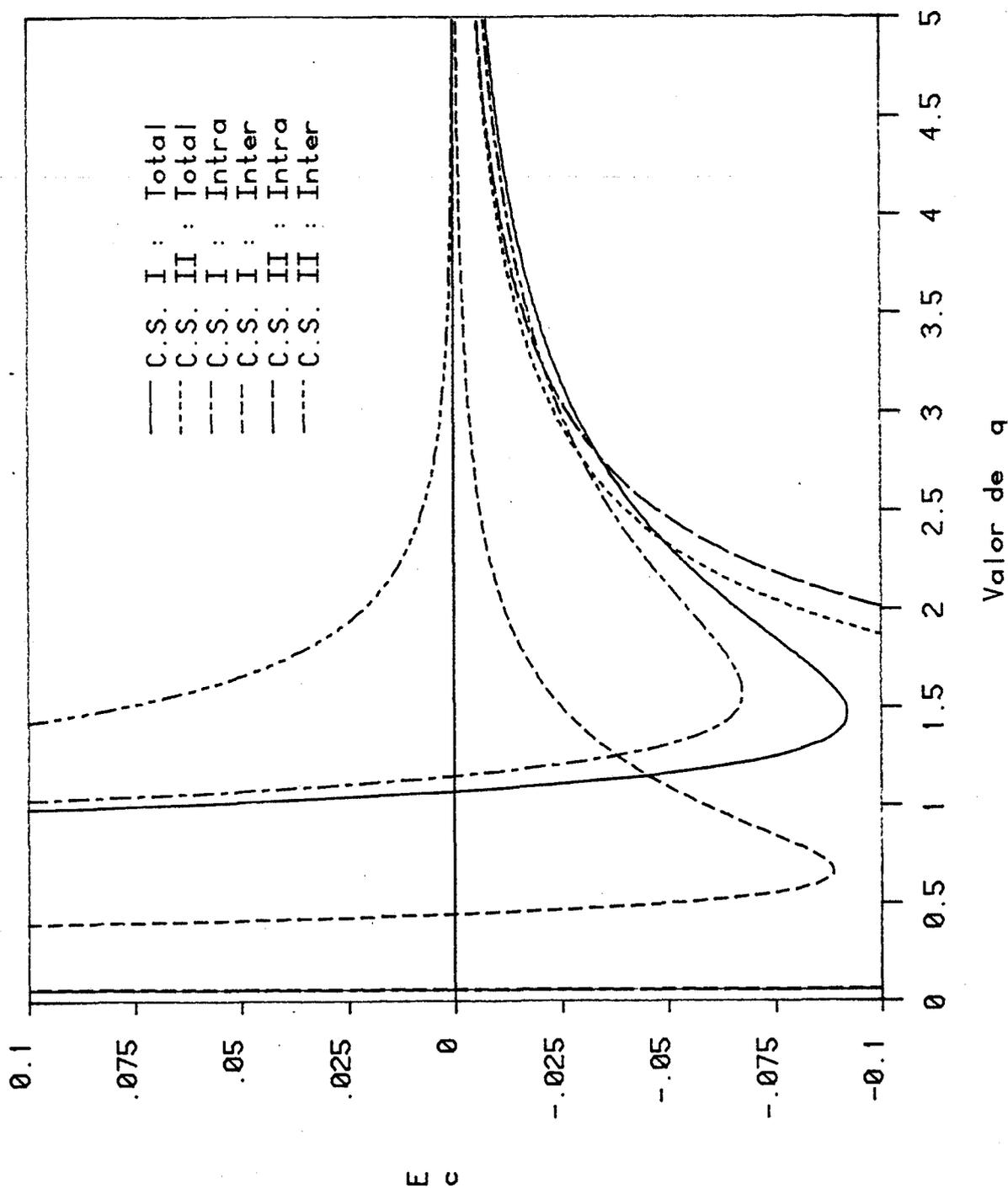
Tabla V.XXVII.-

Energías de correlación inter- e intra-capas
para la serie Iso-3 con los valores de α óptimos
de la tabla V.XXI. En u.a., Base de ref. [86].

	C.S. I		C.S. II	
	Intra	Inter	Intra	Inter
Li	-0.0390	-0.0066	-0.0540	0.0089
⁺ Be	-0.0363	-0.0116	-0.0589	0.0115
²⁺ B	-0.0347	-0.0144	-0.0611	0.0127
³⁺ C	-0.0335	-0.0160	-0.0645	0.0141
⁴⁺ N	-0.0333	-0.0176	-0.0657	0.0147
⁵⁺ O	-0.0325	-0.0181	-0.0667	0.0151
⁶⁺ F	-0.0322	-0.0188	-0.0674	0.0155
⁷⁺ Ne	-0.0320	-0.0193	-0.0670	0.0154



Figura V.5.- Energía de correlación total y por capas para el Litio, calculadas con las ecuaciones I y II de Colle y Salvetti.



V.8.2 Serie Isoelectrónica B - NE[5+].-

No se ha considerado preciso continuar con el análisis de la influencia de la base sobre la E_c calculada con los métodos aquí indicados, por lo que se ha procedido a obtenerla únicamente con una $f.$ de o. próxima al límite H.F..

Esta serie no presenta ninguna novedad sobre lo dicho precedentemente respecto al comportamiento de los diversos métodos aquí estudiados, por lo que nos ceñimos a exponer sus resultados en las tablas V.XXVIII a V.XXXII. Únicamente destacar la excelente concordancia entre los valores calculados y los exactos, (tomados de la ref. [97]), con la excepción de los funcionales de Gombas y C.G.K./2.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla V.XXVIII.-
Energías de correlación para la serie ISO-5

	Exacta	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
B	-0.125	-0.1252	-0.0952	-0.3047	-0.1286	-0.1539	-0.1261	-0.1222
+ C	-0.139	-0.1405	-0.1041	-0.3341	-0.1480	-0.1691	-0.1400	-0.1446
2+ N	-0.151	-0.1511	-0.1106	-0.3578	-0.1646	-0.1809	-0.1511	-0.1599
3+ O	-0.162	-0.1589	-0.1158	-0.3779	-0.1790	-0.1902	-0.1604	-0.1713
4+ F	-0.173	-0.1648	-0.1199	-0.3954	-0.1918	-0.1970	-0.1684	-0.1800
5+ Ne	-0.182	-0.1694	-0.1234	-0.4110	-0.2033	-0.2046	-0.1755	-0.1871

Tabla V.XXIX.-
Valores de n precisos para obtener la E_c exacta para la serie Iso-5.
Base de ref. [86].

	B	+ C	2+ N	3+ O	4+ F	5+ Ne
C.S. I	2.29	2.30	2.29	2.27	2.25	2.23
C.S. II	2.08	2.07	2.06	2.04	2.02	2.01

Tabla V.XXX.-
Ec inter e intra-caras para la serie 150-5, En u.a., Base de ref. [86].

	C, S, I						C, S, II					
	1s	2s	1s-2s	1s-2p	2s-2p	2s-2p	1s	2s	1s-2s	1s-2p	2s-2p	
B	-0,0445	-0,0243	-0,0228	-0,0100	-0,0237	-0,0237	-0,0680	-0,0303	0,0120	0,0039	-0,0129	
⁺ C	-0,0447	-0,0257	-0,0274	-0,0146	-0,0280	-0,0280	-0,0685	-0,0263	0,0118	0,0041	-0,0163	
²⁺ N	-0,0448	-0,0265	-0,0314	-0,0178	-0,0308	-0,0308	-0,0688	-0,0393	0,0116	0,0041	-0,0182	
³⁺ O	-0,0449	-0,0267	-0,0344	-0,0202	-0,0328	-0,0328	-0,0691	-0,0425	0,0116	0,0039	-0,0196	
⁴⁺ F	-0,0449	-0,0268	-0,0368	-0,0220	-0,0343	-0,0343	-0,0694	-0,0452	0,0116	0,0037	-0,0206	
⁵⁺ Ne	-0,0450	-0,0266	-0,0390	-0,0235	-0,0354	-0,0354	-0,0695	-0,0475	0,0114	0,0035	-0,0214	



Tabla V.XXXI.-

Ec inter e intra-capas para la serie ISO-5, obtenidas con el valor de α óptimo.
 En u.a., Base de ref. [86].

	C. S. I					C. S. II				
	1s	2s	1s-2s	1s-2p	2s-2p	1s	2s	1s-2s	1s-2p	2s-2p
B	-0.0445	-0.0243	-0.0228	-0.0100	-0.0237	-0.0948	-0.0412	0.0201	0.0067	-0.0158
⁺ C	-0.0444	-0.0255	-0.0270	-0.0144	-0.0277	-0.0972	-0.0492	0.0205	0.0077	-0.0207
²⁺ N	-0.0448	-0.0265	-0.0314	-0.0178	-0.0308	-0.0995	-0.0561	0.0212	0.0081	-0.0237
³⁺ O	-0.0455	-0.0272	-0.0356	-0.0209	-0.0336	-0.1035	-0.0631	0.0224	0.0086	-0.0262
⁴⁺ F	-0.0461	-0.0276	-0.0396	-0.0236	-0.0360	-0.1077	-0.0698	0.0238	0.0090	-0.0284
⁵⁺ Ne	-0.0467	-0.0228	-0.0434	-0.0261	-0.0382	-0.1100	-0.0749	0.0246	0.0092	-0.0300

Tabla V.XXXII.-

Energías de correlación por capas
para el Boro.

	Perturb. ord. 2 [113]	Perturb. Nesbet [29]	C.S. I	C.S. II
1s	-0.0404	-0.0411	-0.0445	-0.0680
2s	-0.0305	-0.0399	-0.0243	-0.0303
1s2s	-0.0062	-0.0063	-0.0228	0.0120
1s2p	-0.0027	-0.0026	-0.0100	0.0039
2s2p	-0.0307	-0.0314	-0.0237	-0.0129



V.9 ESTUDIO COMPARATIVO DE SISTEMAS EN EL ESTADO FUNDAMENTAL Y EN EL PRIMER ESTADO EXCITADO.

Para finalizar el estudio de estos funcionales, se han aplicado al cálculo de la E_0 de los estados fundamental y primer excitado de las series isoelectrónicas del C, N y O, con el objeto de analizar su respuesta a la variación de la distribución electrónica sujeta a un mismo potencial central. Se han tomado las f. de o. dadas por Clementi y Roetti [86], que son soluciones próximas al límite H.F..

Aunque en principio el objetivo era estudiar simplemente los átomos neutros, ya que la sistemática aplicada hasta este punto lleva implícito el análisis de toda la serie isoelectrónica, aquí se ha procedido de igual manera, a pesar de que las referencias bibliográficas sobre algunos de estos estados son escasas.

V.9.1 Serie Isoelectrónica Del C, Estados P Triplete Y D Singulete.

En la tabla V.XXXIII se presentan los resultados de los cálculos efectuados para esta serie isoelectrónica, en el estado fundamental P triplete. En ella se ve como, en concreto para el C, los funcionales de C.S. I, L.- C., S.P.P. y M.- B. proporcionan unos excelentes resultados. La ecuación C.S. I y el funcional de S.P.P. siguen dando muy buenos resultados para toda la serie, mientras que los

otros dos se desvían liseramente, en el sentido, ya acusado en otras ocasiones, de incrementarse excesivamente. En relación al resto de los funcionales empleados, los del funcional densidad siguen aportando una sobreestimación de la energía de correlación para todos los sistemas de la serie, mientras que la C.S. II del modelo del factor de correlación la subestima.

Así mismo se ha procedido al estudio de las contribuciones inter e intracapas para el método de C.S., cuyos resultados se especifican en la tabla V.XXXV. En la tabla V.XXXVI se muestran conjuntamente los resultados para el carbono y los datos de la bibliografía. Del análisis de ellos vemos que siguen siendo válidas todas las consideraciones hechas precedentemente para los sistemas ya estudiados, por lo que no abundaremos más en ellas.

Pasando al estado excitado D singulete, nos interesa ver la variación, con respecto al estado fundamental, de los resultados obtenidos empleando los diversos métodos.

Las E_c calculadas se muestran en la tabla V.XXXIV. Puede apreciarse como la E_c exacta se incrementa liseramente al pasar del estado fundamental al excitado, (para el carbono aproximadamente un 7%). Los métodos que para el estado fundamental proporcionaban una buena E_c , siguen aproximando aceptablemente bien los resultados para el carbono en el estado D singulete, sin embargo, hay varias cosas a destacar.

En primer lugar, métodos tales como los de C.S. ecuación I, L.-C. y S.P.P., que para el estado fundamental proporcionaban una E_c ligeramente inferior a la exacta, ahora la han sobrevalorado, aunque también ligeramente. El método M. B. que daba una E_c aceptable para el estado fundamental, sigue dando un valor muy semejante, siendo insensible a la variación en la distribución electrónica que conlleva el proceso de excitación. Esto mismo se puede decir de los otros dos métodos del funcional densidad, (Gombas y C.G.K./2), los cuales, no sólo aportan un deficiente valor para la E_c , sino que permanecen insensibles a la distribución electrónica de cada estado.

En relación al resto de la serie electrónica, cabe destacar el buen comportamiento de los métodos de C.S. I y de S.P.P., mientras que el de L.-C., como viene siendo habitual en él, presenta una dependencia excesiva en relación con el aumento de la carga nuclear.

Las energías de correlación inter e intracapas se muestran en la tabla V.XXXVII y su análisis nos lleva a los mismos comentarios hechos para anteriores sistemas en relación con la ecuación II. De la comparación entre los resultados de la ecuación I, para los dos estados, vemos que el incremento de la energía de correlación está producido por la aparición en el estado excitado de la contribución $2p2p$, amortiguada ligeramente en los valores de las contribuciones de la capa $2p$ con el resto de las capas.

Tabla V.XXXIII.-

Energía de correlación de la serie ISO-6 estado fundamental
P triplete.

	Exacta	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
C	-0.158	-0.1536	-0.1073	-0.3840	-0.1579	-0.1942	-0.1506	-0.1673
⁺ N	-0.167	-0.1673	-0.1156	-0.4157	-0.1779	-0.2100	-0.1643	-0.1910
²⁺ O	-0.175	-0.1771	-0.1219	-0.4419	-0.1952	-0.2229	-0.1754	-0.2079
³⁺ F	-0.182	-0.1844	-0.1269	-0.4644	-0.2105	-0.2343	-0.1849	-0.2206
⁴⁺ Ne	-0.188	-0.1901	-0.1309	-0.4843	-0.2241	-0.2444	-0.1932	-0.2307

Tabla V.XXXIV.-

Energía de correlación de la serie ISO-6 estado D simplete.

	Exacta	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
C	-0.169	-0.1744	-0.1288	-0.3846	-0.1768	-0.1944	-0.1693	-0.1659
⁺ N	-0.180	-0.1906	-0.1399	-0.4168	-0.2016	-0.2105	-0.1860	-0.1895
²⁺ O	-0.190	-0.2020	-0.1480	-0.4432	-0.2225	-0.2236	-0.1994	-0.2061
³⁺ F	-0.198	-0.2106	-0.1542	-0.4659	-0.2408	-0.2351	-0.2107	-0.2186
⁴⁺ Ne	-0.206	-0.2170	-0.1594	-0.4859	-0.2571	-0.2453	-0.2205	-0.2285



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CALCULOS Y RESULTADOS

Tabla V.XXXV.- Energía de correlación inter e intracapas para la serie ISO-6. Estado P triplete.

	C. y S. I					C. y S. II				
	1s	2s	1s-2s	1s-2p	2s-2p	1s	2s	1s-2s	1s-2p	2s-2p
C	-0.0448	-0.0210	-0.0210	-0.0220	-0.0449	-0.0675	-0.0248	0.0080	0.0061	-0.0292
⁺ N	-0.0449	-0.0219	-0.0231	-0.0277	-0.0497	-0.0673	-0.0276	0.0072	0.0058	-0.0338
²⁺ O	-0.0450	-0.0224	-0.0249	-0.0319	-0.0529	-0.0671	-0.0300	0.0067	0.0053	-0.0368
³⁺ F	-0.0451	-0.0227	-0.0264	-0.0351	-0.0551	-0.0669	-0.0321	0.0063	0.0048	-0.0390
⁴⁺ Ne	-0.0451	-0.0229	-0.0276	-0.0376	-0.0569	-0.0668	-0.0339	0.0060	0.0044	-0.0406

Tabla V.XXXVI.-

Energías de correlación inter e intracapas para el carbono. Estado fundamental.

	Perturb. orden 2 [113]	Perturb. Nesbet [29]	C.S. I	C.S. II
KK	-0.0404	-0.0409	-0.0448	-0.0675
KL	-0.0127	-0.0122	-0.0430	0.0141
LL	-0.0928	-0.0981	-0.0659	-0.0540



Tabla V.XXXVII.-

Energía de correlación inter e intracapas para la serie ISO-6. Estado D singulete.

	C. y S. I						C. y S. II					
	1s	2s	2p	1s-2s	1s-2p	2s-2p	1s	2s	2p	1s-2s	1s-2p	2s-2p
C	-0.0447	-0.0226	-0.0215	-0.0231	-0.0197	-0.0428	-0.0680	-0.0283	-0.0302	0.0098	0.0055	-0.0176
⁺ N	-0.0448	-0.0234	-0.0228	-0.0258	-0.0252	-0.0486	-0.0679	-0.0315	-0.0339	0.0092	0.0055	-0.0214
²⁺ O	-0.0448	-0.0238	-0.0234	-0.0282	-0.0292	-0.0525	-0.0678	-0.0342	-0.0363	0.0089	0.0052	-0.0238
³⁺ F	-0.0449	-0.0240	-0.0238	-0.0303	-0.0324	-0.0554	-0.0677	-0.0366	-0.0381	0.0087	0.0050	-0.0255
⁴⁺ Ne	-0.0449	-0.0240	-0.0240	-0.0318	-0.0348	-0.0576	-0.0677	-0.0385	-0.0395	0.0084	0.0047	-0.0268

V.9.2 Serie Isoelectrónica Del N, Estados S Cuadruplete Y D Dobleto.

En las tablas V.XXXVIII, V.XL Y V.XLI presentamos los resultados para el estado fundamental. Vemos como, al igual que en la serie del carbono, las ecuaciones C.S. I, L.- C. y S.P.P. proporcionan buenos resultados, no ocurriendo así con el resto, que se distancian del valor exacto en cantidades significativas.

También se muestran las contribuciones inter e intracapas, calculadas con las ecuaciones de C.S., así como datos de la literatura con que poder cotejarlas (Tablas V.XL y V.XLI). Sigue siendo válido lo dicho previamente sobre el carácter positivo de la E_c intercapas de C.S. II, la excesiva contribución intercapas proporcionada por la ecuación I, y el defecto de correlación a que conduce esta misma ecuación en la capa L, que viene a contrarrestar el efecto anterior.

Los resultados para el estado excitado D dobleto, se muestran en las tablas XXXIX y XLII, comprobándose de nuevo la sensibilidad de los métodos C. S., L.- C. y S.P.P. a las modificaciones en la estructura electrónica del sistema, que acompañan a una excitación. Los métodos Gombas, C.G.K./2 y M.- B. no son capaces de distinguir entre estados electrónicos distintos.

Tabla V.XXXVIII.-

Energía de correlación de la serie ISO-7 estado fundamental
S cuadruplete.

	Exacta	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
N	-0.188	-0.1763	-0.1198	-0.4689	-0.1890	-0.2367	-0.1733	-0.2183
⁺ O	-0.193	-0.1885	-0.1271	-0.5026	-0.2098	-0.2534	-0.1864	-0.2429
²⁺ F	-0.197	-0.1970	-0.1330	-0.5309	-0.2278	-0.2676	-0.1974	-0.2611
³⁺ Ne	-0.200	-0.2035	-0.1377	-0.5555	-0.2438	-0.2804	-0.2069	-0.2751

Tabla V.XXXIX.-

Energía de correlación de la serie ISO-7 estado D doblete

	Exacta	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
N	-0.208	-0.2162	-0.1411	-0.4691	-0.2110	-0.2369	-0.2014	-0.2149
⁺ O	-0.213	-0.2331	-0.1511	-0.5033	-0.2358	-0.2538	-0.2181	-0.2409
²⁺ F	-0.217	-0.2448	-0.1589	-0.5319	-0.2572	-0.2682	-0.2318	-0.2588
³⁺ Ne	-0.222	-0.2507	-0.1735	-0.5601	-0.2779	-0.2828	-0.2482	-0.2707


 Tabla V.XL.-
 Energía de correlación inter e intracapas para la serie ISO-7. Estado S cuadruplete.

	C. y S. I					C. y S. II				
	1s	2s	1s-2s	1s-2p	2s-2p	1s	2s	1s-2s	1s-2p	2s-2p
N	-0.0452	-0.0182	-0.0185	-0.0328	-0.0616	-0.0663	-0.0199	0.0050	0.0068	-0.0453
⁺ O	-0.0453	-0.0188	-0.0196	-0.0391	-0.0657	-0.0656	-0.0216	-0.0042	-0.0062	-0.0502
²⁺ F	-0.0453	-0.0192	-0.0204	-0.0435	-0.0685	-0.0651	-0.0231	-0.0035	-0.0053	-0.0536
³⁺ Ne	-0.0453	-0.0195	-0.0212	-0.0470	-0.0704	-0.0647	-0.0245	-0.0030	-0.0045	-0.0562



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla V.XLI.-

Energías de correlación inter e intracepas para el Nitrógeno, Estado fundamental.

	Perturb. orden 2 [113]	Perturb. Nesbet [29]	C.S. I	C.S. II
KK	-0.0404	-0.0404	-0.0452	-0.0663
KL	-0.0166	-0.0140	-0.0513	0.0118
LL	-0.1243	-0.1269	-0.0801	-0.0652


 Tabla V.XLII.-
 Energía de correlación inter e intracapas para la serie 1S0-7. Estado D doblete.

	C. y S. I						C. y S. II					
	1s	2s	2p	1s-2s	1s-2p	2s-2p	1s	2s	2p	1s-2s	1s-2p	2s-2p
N	-0.0449	-0.0195	-0.0399	-0.0200	-0.0309	-0.0610	-0.0670	-0.0226	-0.0282	0.0061	0.0063	-0.0357
† O	-0.0450	-0.0200	-0.0438	-0.0215	-0.0369	-0.0659	-0.0663	-0.0244	-0.0316	0.0055	0.0060	-0.0403
2† F	-0.0450	-0.0203	-0.0462	-0.0226	-0.0414	-0.0692	-0.0659	-0.0261	-0.0339	0.0049	0.0054	-0.0434
3† Ne	-0.0448	-0.0221	-0.0402	-0.0277	-0.0422	-0.0738	-0.0666	-0.0331	-0.0309	0.0069	0.0056	-0.0554



V.9.3 Serie Isoelectrónica Del O, Estados P Triplete Y D
Singulete.

Esta serie presenta un comportamiento totalmente análogo a las anteriores, por lo que no parece preciso extendernos en la discusión de sus resultados que se presentan en las tablas V.XLIII a V.XLVII.

Tabla V.XLIII.-

Energía de correlación de la serie ISO-8 estado fundamental P triplete.

	Exacta	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
0	-0.258	-0.2531	-0.1540	-0.5584	-0.2465	-0.2814	-0.2313	-0.2718
⁺ F	-0.260	-0.2675	-0.1641	-0.5943	-0.2716	-0.2996	-0.2477	-0.2974
²⁺ Ne	-0.267	-0.2781	-0.1717	-0.6248	-0.2933	-0.3152	-0.2614	-0.3164
³⁺ Na	-0.274	-0.2861	-0.1778	-0.6515	-0.3126	-0.3291	-0.2733	-0.3315

Tabla V.XLIV.-

Energía de correlación de la serie ISO-8 estado D simplete.

	Exacta	C.S. I	C.S. II	Gombas	L.- C.	C.G.K./2	S.P.P.	M.- B.
0	-0.269	-0.2694	-0.1771	-0.5590	-0.2712	-0.2818	-0.1499	-0.2693
⁺ F	-0.272	-0.2864	-0.1879	-0.5952	-0.3000	-0.3000	-0.2683	-0.2959
²⁺ Ne	-0.279	-0.2988	-0.1962	-0.6259	-0.3249	-0.3159	-0.2836	-0.3146
³⁺ Na	-0.286	-0.3077	-0.2031	-0.6528	-0.3468	-0.3298	-0.2968	-0.3294

Tabla V.XLV.-

Energía de correlación inter e intracapas para la serie ISO-8. Estado P triplete.

	C. y S. I						C. y S. II					
	1s	2s	2p	1s-2s	1s-2p	2s-2p	1s	2s	2p	1s-2s	1s-2p	2s-2p
O	-0.0452	-0.0170	-0.0569	-0.0178	-0.0418	-0.0744	-0.0655	-0.0181	-0.0290	0.0038	0.0066	-0.0519
⁺ F	-0.0452	-0.0173	-0.0614	-0.0181	-0.0472	-0.0783	-0.0647	-0.0191	-0.0321	0.0029	0.0056	-0.0566
²⁺ Ne	-0.0452	-0.0176	-0.0646	-0.0185	-0.0512	-0.0809	-0.0641	-0.0201	-0.0344	0.0023	0.0046	-0.0600
³⁺ Na	-0.0451	-0.0178	-0.0670	-0.0188	-0.0545	-0.0828	-0.0635	-0.0211	-0.0361	0.0018	0.0036	-0.0626



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla V.XLVI.-

Energías de correlación inter e
intracapas para el Oxígeno. Estado
fundamental.

	Perturb. orden 2 [113]	Perturb. Nesbet [29]	C.S. I	C.S. II
KK	-0.0403	-0.0402	-0.0452	-0.0655
KL	-0.0203	-0.0188	-0.0596	0.0104
LL	-0.1895	-0.1873	-0.1483	-0.0990


 Tabla V.XLVII.-
 Energía de correlación inter e intracapas para la serie 1S0-8. Estado D singulete.

	C. y S. I						C. y S. II					
	1s	2s	2p	1s-2s	1s-2p	2s-2p	1s	2s	2p	1s-2s	1s-2p	2s-2p
0	-0.0457	-0.0183	-0.0590	-0.0180	-0.0382	-0.0752	-0.0664	-0.0203	-0.0576	0.0042	0.0057	-0.0432
⁺ F	-0.0451	-0.0182	-0.0621	-0.0192	-0.0439	-0.0797	-0.0655	-0.0215	-0.0619	0.0037	0.0053	-0.0475
²⁺ Ne	-0.0451	-0.0184	-0.0643	-0.0202	-0.0485	-0.0828	-0.0648	-0.0226	-0.0653	0.0033	0.0048	-0.0506
³⁺ Na	-0.0451	-0.0186	-0.0658	-0.0207	-0.0518	-0.0851	-0.0643	-0.0237	-0.0678	0.0029	0.0040	-0.0529



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO VI

ANALISIS DINAMICO DE FUNCIONES CORRELADAS

VI.1 COEFICIENTE DE CORRELACION

En todo el trabajo expuesto precedentemente, se ha centrado la atención en el comportamiento de la ecuación integrada que da la expresión para la Ec. Aunque de este análisis se ha podido obtener información sobre la función de onda propuesta por C. y S., esta ha sido indirecta; de tal forma que, las conclusiones que se deriven de los cálculos realizados deben de estar relacionadas, fundamentalmente, con las aproximaciones introducidas en la obtención de la expresión para la Ec y no tanto con la propia función de onda correlacionada.

Un estudio más completo exige un análisis más detallado de la función de onda, puesto que es en ella donde se encuentran introducidas todas las consideraciones modelísticas. En este capítulo se exponen los resultados de un análisis tendente a aportar más información sobre la adecuación de la función de onda de C. y S. para representar la correlación electrónica (C.E.).

La definición energética de C.E. es posiblemente la menos afortunada, dadas sus evidentes limitaciones, por esta causa hemos adoptado, en esta última parte del trabajo, la definición dinámica de correlación.

Según Mc Weeny [114], el hueco de correlación se puede definir como

$$\frac{P(\bar{r}_1, \bar{r}_2)}{P(\bar{r}_1) P(\bar{r}_2)} = P(\bar{r}_1) f(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \quad (6.1)$$

y de esta forma la función $f(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$ representa la probabilidad de encontrar dos electrones, cada uno con su spin correspondiente, en dos puntos definidos del espacio, \bar{r}_1 y \bar{r}_2 respectivamente.

Adoptando un conjunto de posiciones para el electrón 1, la ecuación anterior se transforma en la expresión

$$F(\bar{r}_2) = \frac{P(\bar{r}_1, \bar{r}_2)}{P(\bar{r}_1) P(\bar{r}_2)} = P(\bar{r}_1) \quad (6.2)$$

que nos da la diferencia de probabilidad de encontrar el electrón 2 en \bar{r}_2 , si el 1 está en \bar{r}_1 , menos la de encontrarlo en dicho punto, si el supuesto electrón 1 no existiera.

Esta función introduce pues, de una forma clara, el concepto de correlación. A partir de aquí es fácil cuantificar dicho concepto mediante la introducción del coeficiente de correlación [115]

$$C_{\vec{r}_1 \vec{r}_2} = \frac{P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{P(\vec{r}_1) P(\vec{r}_2)} - 1 \quad (6.3)$$

Como veremos a continuación, este coeficiente permite analizar de forma directa las características de la función de onda.

VI.1.1 Funciones De Onda De Particula Independiente.

Para una función tipo Hartree, representativa de un conjunto de electrones no interaccionantes sin antisimetrizar, la matriz de densidad de segundo orden responde a la expresión

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P(\vec{r}_1) P(\vec{r}_2) \quad (6.4)$$

El coeficiente de correlación ($C_{\vec{r}_1 \vec{r}_2}$ de $C_{\vec{r}_1 \vec{r}_2}$) tomará por tanto un valor constante usual a cero en todo punto.

Para una función de onda monodeterminantal capa cerrada, la matriz de densidad de segundo orden, integrada sobre el spin responde a la expresión

$$P_{\begin{smallmatrix} \bar{r} & \bar{r} \\ 2 & 1 & 2 \end{smallmatrix}} = P_{\begin{smallmatrix} \bar{r} \\ 1 & 1 & 1 \end{smallmatrix}} P_{\begin{smallmatrix} \bar{r} \\ 1 & 1 & 2 \end{smallmatrix}} - \frac{1}{2} P_{\begin{smallmatrix} \bar{r} & \bar{r}' \\ 2 & 1 & 1 \end{smallmatrix}} P_{\begin{smallmatrix} \bar{r} & \bar{r}' \\ 1 & 2 & 1 \end{smallmatrix}} \quad (6.5)$$

donde $P_1(\bar{r}_i)$ es la matriz de densidad de primer orden sin spin

$$P_{\begin{smallmatrix} \bar{r} & \bar{r}' \\ 1 & i & j \end{smallmatrix}} = 2 \sum_k \phi_{k i}(\bar{r}) \phi_{k j}^*(\bar{r}') \quad (6.6)$$

El C. de C. para este caso se puede escribir como

$$C_{\begin{smallmatrix} \bar{r} & \bar{r} \\ 1 & 2 \end{smallmatrix}} = \frac{P_{\begin{smallmatrix} \bar{r} & \bar{r}' \\ 1 & 1 & 2 \end{smallmatrix}} P_{\begin{smallmatrix} \bar{r} & \bar{r}' \\ 1 & 2 & 1 \end{smallmatrix}}}{2 P_{\begin{smallmatrix} \bar{r} \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}} P_{\begin{smallmatrix} \bar{r} \\ 1 & 2 \end{smallmatrix}}} \quad (6.7)$$

De aquí se obtiene la condición límite que debe satisfacer el C. de C. para un sistema capa cerrada

$$\lim_{\begin{smallmatrix} \bar{r} & \bar{r} \\ 1 & 2 \end{smallmatrix} \rightarrow 0} C_{\begin{smallmatrix} \bar{r} & \bar{r} \\ 1 & 2 \end{smallmatrix}} = \frac{1}{2}$$

Toda función de onda, para un sistema de fermiones, que introduzca parte de la C.E., deberá presentar valores del coeficiente de correlación en el punto $\bar{r}_1 = \bar{r}_2$ inferiores a $-1/2$.

Por otra parte, para una función de onda exacta, el valor mínimo que podrá tomar el coeficiente de correlación cuando $\bar{r}_1 = \bar{r}_2$ deberá tender a -1 , siendo éste, en todo caso, el límite inferior, que se alcanzará más rápidamente cuanto mayor sea el valor de R .

Tenemos por tanto definidos los límites entre los que debe encontrarse el $C_{\vec{r}_1, \vec{r}_2}$ de $C_{\vec{r}_1, \vec{r}_2}$, para cualquier función de onda antisimetrizada. Por conveniencia, de ahora en adelante trabajaremos con valores absolutos del $C_{\vec{r}_1, \vec{r}_2}$ de $C_{\vec{r}_1, \vec{r}_2}$.

En el caso particular de un sistema constituido por dos electrones y representado por una función R.H.F. cara cerrada, es fácil comprobar que el $C_{\vec{r}_1, \vec{r}_2}$ de $C_{\vec{r}_1, \vec{r}_2}$ vale 1/2 independientemente de los valores que adopten los vectores de posición \vec{r}_1 , \vec{r}_2 . En este capítulo se pretende estudiar las cualidades de la función de onda correlada de Colle y Salvetti, aceptando como bueno el modelo de pares electrónicos. Por esta causa, el análisis se va a limitar al estudio de un sistema bielectrónico como es el átomo de He. Nuestra referencia para definir la correlación electrónica será por tanto, el plano para el cual $C_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} = 1/2$.

En lo sucesivo, el coeficiente de correlación se escribirá en términos de la coordenada interna (\vec{r}) y de la coordenada de posición del centro de masas del par de electrones (\vec{R}).

$$C_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} = C_{\vec{r}, \vec{R}}$$

Tal que $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

$$\vec{R} = \frac{1}{2} (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$$



Escrito de esta forma, para un sistema con simetría esférica, el C_{α} de C_{β} dependerá de tres parámetros, como son los módulos de \vec{R} y \vec{r} y el ángulo que forman dichos vectores (θ). Los razonamientos hechos en el apartado anterior para el caso $r_1 = r_2$, se traducen ahora en la condición $r = 0$.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI.2 COEFICIENTES DE CORRELACION PARA FUNCIONES DE ONDA CASI EXACTAS.

El método más fácil y fiable para analizar la bondad de la función de onda de C. y S., usando el concepto de coeficiente de correlación, consiste en comparar directamente los valores que toma dicho coeficiente frente a r , R y θ , con los que adoptaría para una función de onda exacta. En este apartado vamos a obtener los C. de C. para un conjunto de funciones de onda, caracterizadas, todas ellas, por su alto grado de calidad en la representación del estado fundamental del átomo de He.

Las funciones de onda elegidas son las propuestas por Roothaan y Weiss, Pritchard y Carlton. En la Tabla VI.I mostramos los valores de la energía y de algunas magnitudes mono y bielectrónicas calculadas por Banvard y Seddon, mediante las que se puede apreciar la calidad de la solución alcanzada. Para el objetivo del presente trabajo, cualquiera de las funciones de onda propuestas puede ser considerada como una función de onda exacta.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla VI.I .-

Valores de ciertas magnitudes para diversas funciones casi exactas [116].

Función	Energía	r_i	r_i^{-1}	$\rho(0)$	r_{12}	r_{12}^{-1}
R. y W. (c)	-2.90039	1.8534	3.3775	3.6186	1.4131	0.9538
R. y W. (o)	-2.90319	1.8578	3.3771	3.6335	1.4200	0.9471
Pritchard	-2.90319	1.8586	3.3765	3.6318	1.4206	0.9469
Carlton (a)	-2.90347	1.8587	3.3765	3.6328	1.4216	0.9461
Carlton (b)	-2.90354	1.8584	3.3768	3.6265	1.4200	0.9466
Exacta [13]	-2.90372	1.8589	3.3766	3.6209	1.4221	0.9458

VI.2.1 FUNCION CAPA CERRADA DE Roothaan y Weiss

Roothaan y Weiss (R. y W.) usan dos tipos de funciones correladas para la serie del He [82]. Una de ellas es del tipo capa cerrada y viene dada por la expresión

$$\phi_c = N_c \varphi(\bar{r}_1) \varphi(\bar{r}_2) \chi(\bar{r}_{12}) \quad (6.8)$$

donde la función de partícula independiente φ y la función de correlación χ se expanden a su vez como

$$\varphi(\bar{r}_j) = \sum_{i=0}^4 a_i U_i(\bar{r}_j) \quad (6.9)$$

$$\chi(\bar{r}_{12}) = \sum_{i=0}^4 c_i V_i(\bar{r}_{12}) \quad (6.10)$$

siendo U_i y V_i unas funciones de la forma:

$$U_i(\bar{r}_j) = \left(\xi r_j \right)^i e^{-\xi r_j} \quad (6.11)$$

$$V_i(\bar{r}_{12}) = \left(\xi r_{12} \right)^i \quad (6.12)$$

a, c y ξ son parámetros que se optimizan variacionalmente, y cuyos valores optimos, obtenidos por R. y W., están recogidos en la Tabla VI.II, junto a la constante de normalización de esta función de onda, calculada por nosotros.

Para esta función las matrices de densidad de segundo y primer orden vienen dadas, respectivamente, por:

$$\rho_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = 2 \frac{N^2}{c} (\psi_1(\bar{r}_1) \psi_2(\bar{r}_2) \chi_{12}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)) \quad (6.13)$$

y

$$\rho_1(\bar{r}_1) = 2 \frac{N^2}{c} \psi_1^2(\bar{r}_1) \int \psi_2^2(\bar{r}_2) \chi_{12}^2(\bar{r}_1, \bar{r}_2) d\bar{r}_2 \quad (6.14)$$

En las figuras VI.1 se representa el coeficiente de correlación como una función de r y R , para dos valores distintos del ángulo que definen los vectores r y R , y que corresponden a dos orientaciones extremas respecto al potencial que genera el núcleo (Se han elegido los valores de 0 y 90 grados).

En las figuras VI.2 y VI.3 se representan la proyecciones de las superficies anteriores para diversos valores de R . En todas ellas se puede observar que el valor del C. de C. para $r \rightarrow 0$ está comprendido entre los límites 0.5 y 1, señalados precedentemente, dándose el mínimo valor para $R \rightarrow 0$, y aproximándose a la unidad cuando $R \rightarrow \infty$. Este comportamiento, que va a repetirse para el resto de las funciones de onda estudiadas, está motivado por el hecho de que la función H.F. se aproxima más a una descripción correcta del sistema en aquellos puntos donde el potencial coulombiano atractivo es mayor, esto es, en las proximidades del núcleo. Por otra parte, para $R \rightarrow \infty$, la probabilidad de encontrar a los dos electrones en un mismo punto, tiende a



Universitat d'Alacant

cero y el C. de C., consecuentemente, a la unidad. El incremento que puede experimentar la energía cinética del par de electrones cuando $R \rightarrow 0$ es responsable de que el C. de C. en esta zona no alcance el valor de la unidad.

Una característica que se repite en todas las función de onda estudiadas, (salvo el caso de la función de onda de C. y S. capa cerrada), es la aparición de un mínimo en cualquier corte de la superficie paralelo al eje r. La posición de este mínimo se va desplazando hacia r mayores, a medida que R crece. Este comportamiento está relacionado con la variación de la densidad electrónica. En efecto, el valor de r, para el cual la curva correspondiente a $R = 0$ alcanza un mínimo, es, con una notable precisión, isual a 1.7 u.a., aproximadamente el doble del radio atómico para el que la densidad alcanza un máximo en el estado 1s del Helio. Este punto de mínimo se desplaza, hacia valores de r más pequeños, al aumentar la carga nuclear, de tal forma que viene a coincidir siempre con el punto de máxima densidad. Así por ejemplo, para el $\text{Be}[2+]$, el mínimo valor del C. de C. en $R=0$ se da para $r=0.7$ u.a. aproximadamente.

La dependencia angular de la C. E. para la función de R. y W. capa cerrada, puede apreciarse en la fig. VI.4, donde se ha representado la diferencia entre los C. de C. para $\theta=0^\circ$ y $\theta=90^\circ$. Se observa que en un rango importante de valores de R y r, esta diferencia es prácticamente nula, y únicamente para valores de r relativamente grandes, comienza

ha hacerse apreciable. En todo caso, de esta figura parece desprenderse que la dependencia angular va a ser más importante en la descripción de los efectos de largo rango, y por tanto su influencia en el valor de E_c , cabe esperar que sea pequeña, conclusión que estaría de acuerdo con las argumentaciones dadas por Wisner [8] y Binsel [11].

Los argumentos dados en el apartado anterior, tendientes a explicar el comportamiento general del C. de C., son válidos para todas las funciones de onda estudiadas y por tanto no vamos a incidir de nuevo en ellos.



Tabla VI.II .-

Parámetros de las funciones de Roothaan y Weiss [82]

i:	0	1	2	3	4
a _c	1.0	-0.22457	0.06344	-0.00703	0.00041
c _c	1.0	0.28162	-0.01422	-0.00238	0.00015
a _o	1.0	-0.03888	-0.05692	0.01473	-0.00087
b _o	1.0	-0.08430	0.18957	-0.02827	0.00129
c _o	1.0	0.25399	-0.03670	0.00424	-0.00020

	ξ	N	E _c
ϕ_c	1.65	1.5881	-0.0387
ϕ_o	1.916	0.7554	-0.0415

Figura VI.1.-Coeficiente de correlación para la función de Roothaan y Weiss capa cerrada. A) para $\theta = 0$; B) para $\theta = 90$.

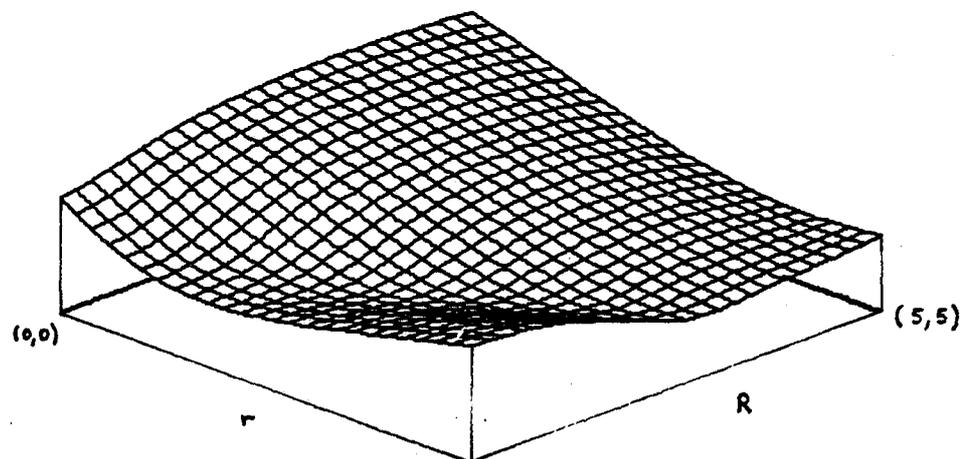
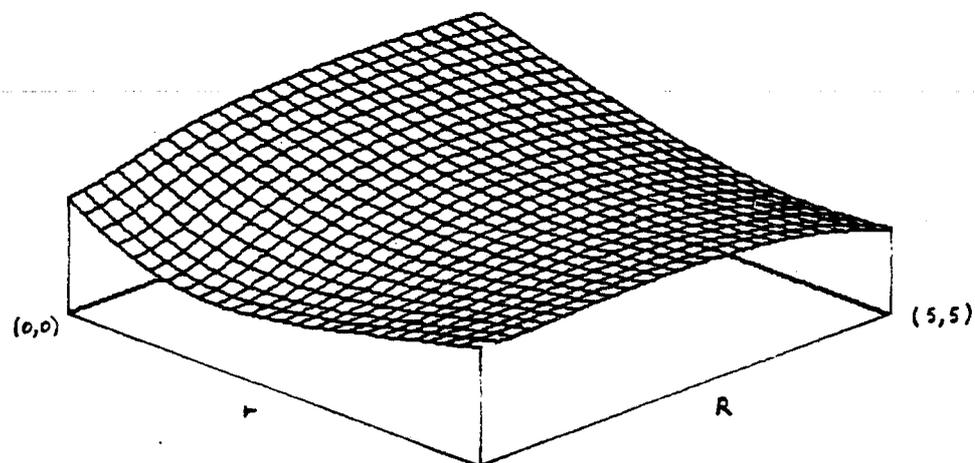


Figura VI.2.-Proyecciones del coeficiente de correlación de la función Roothaan y Weiss capa cerrada, con $\theta = 0$ grados, para un R dado.

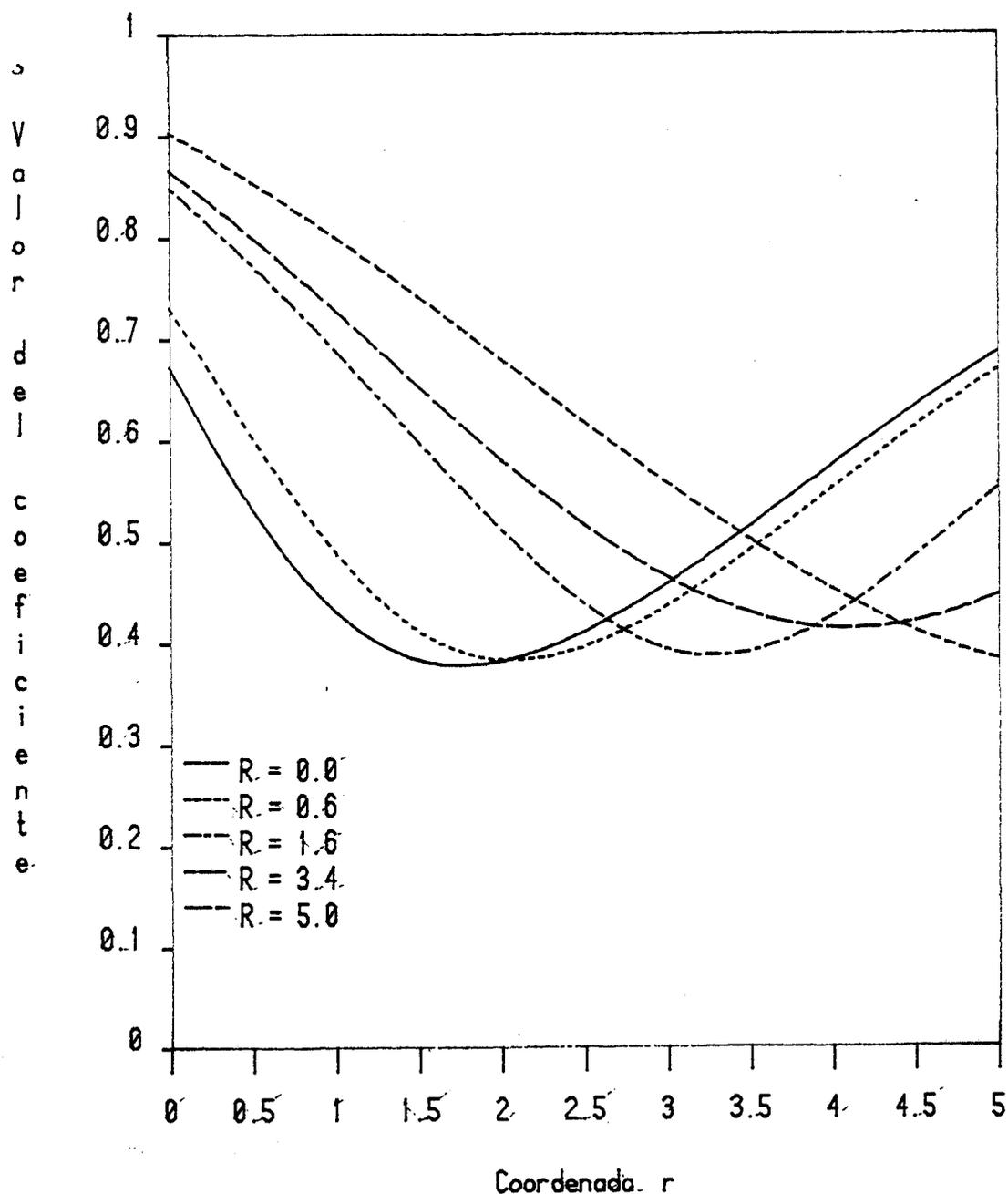


Figura VI.3.-Proyecciones del coeficiente de correlación de la función Roothaan y Weiss capa cerrada, con $\theta = 90$ grados, para un R dado.

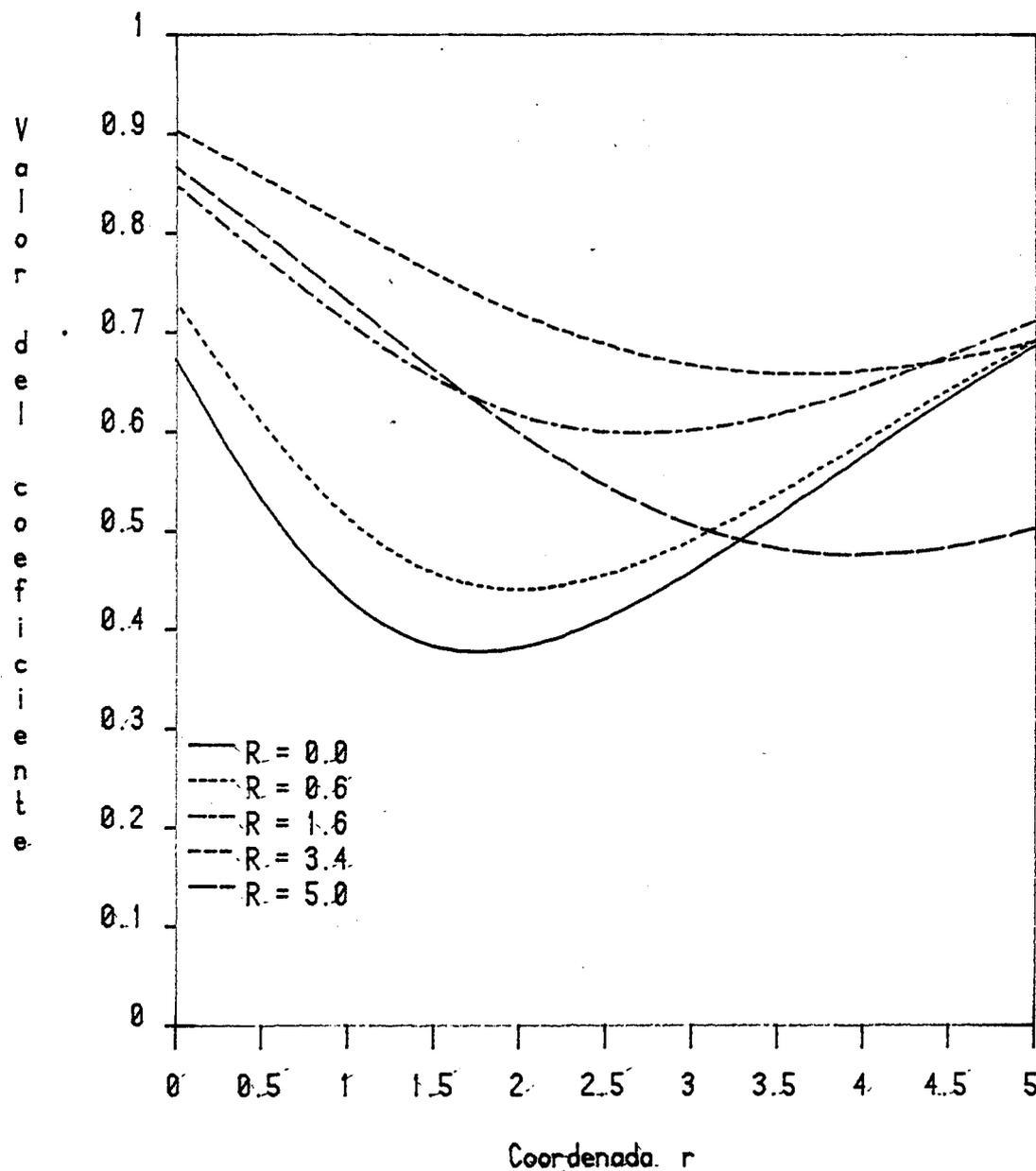
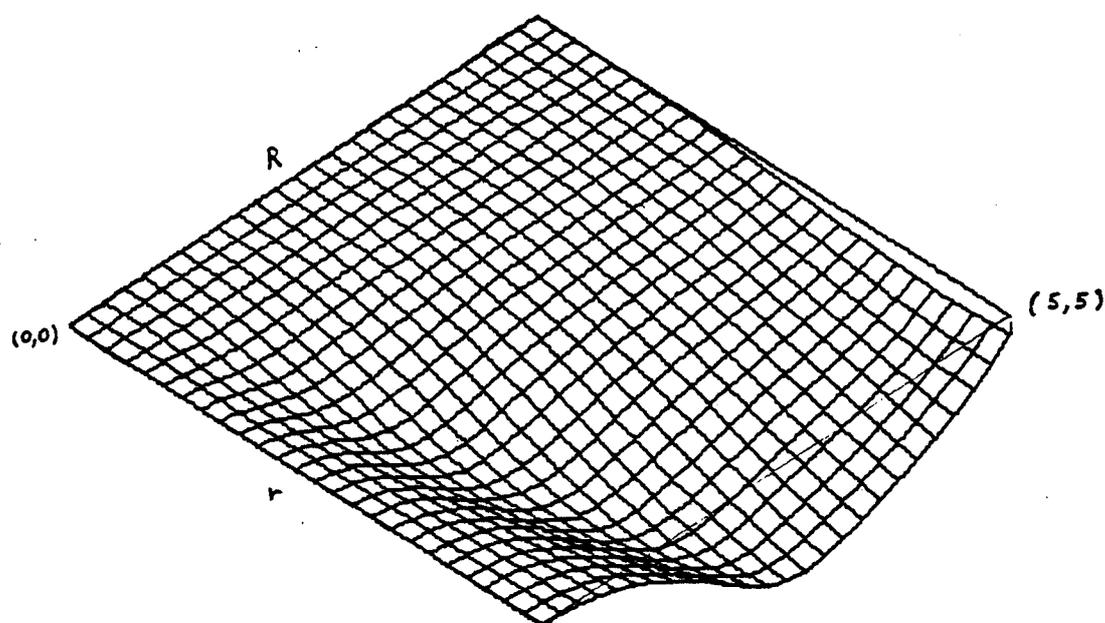


Figura VI.4.-Diferencias entre los coeficientes de correlación para la función de Roothaan y Weis cara cerrada, calculados para $\theta = 0$ y $\theta = 90$ grados.



VI.2.2 FUNCION CAPA ABIERTA DE ROTHAAAN Y WEISS [82].-

Otra función propuesta por estos autores, es la que considera la parte de partículas independientes como una capa abierta, es decir, como una combinación de orbitales:

$$\phi_0 = N_0 \left[\psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) + \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \right] \chi(\vec{r}_{12}) \quad (6.15)$$

donde ψ y χ son de la forma dada en 6.9 y 6.10 respectivamente, y

$$\psi(r) = \sum_{i=0}^4 b_i U_i(r) \quad (6.16)$$

con U_i dada por la ecuación 6.11.

La optimización variacional de esta función de onda mejora sensiblemente el valor de la energía, tal como se puede observar en la Tabla VI.I.

Los coeficientes para esta función y el exponente, ambos optimizados variacionalmente por los autores, así como la constante de normalización calculada en este trabajo, se muestran, junto a los de la función capa cerrada, en la Tabla VI.II.

De forma análoga a la función anterior :

$$\rho_{21}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = 2 \frac{N^2}{\Omega} \left\{ \left[\psi_{11}(\bar{r}_1) \psi_{22}(\bar{r}_2) + \psi_{12}(\bar{r}_1) \psi_{21}(\bar{r}_2) \right]^2 \chi_{12}^2(\bar{r}_2) \right\} \quad (6.17)$$

$$\begin{aligned} \rho_{11}(\bar{r}_1) &= 2N \frac{N^2}{\Omega} \left[\psi_{11}^2(\bar{r}_1) \int \psi_{22}^2(\bar{r}_2) \chi_{12}^2(\bar{r}_2) d\bar{r}_2 + \right. \\ &\quad \left. \psi_{12}^2(\bar{r}_1) \int \psi_{21}^2(\bar{r}_2) \chi_{12}^2(\bar{r}_2) d\bar{r}_2 + \right. \\ &\quad \left. 2 \psi_{11}(\bar{r}_1) \psi_{12}(\bar{r}_1) \int \psi_{22}(\bar{r}_2) \psi_{21}(\bar{r}_2) \chi_{12}^2(\bar{r}_2) d\bar{r}_2 \right] \quad (6.18) \end{aligned}$$

En las figuras VI.5 se representan los coeficientes de correlación obtenidos con $\theta = 0^\circ$ y $\theta = 90^\circ$ respectivamente. Comparando con las correspondientes figuras para la función de onda capa cerrada, se aprecia una notable mejora en la descripción de la C.E.. Así, para valores grandes de R, el C. de C. alcanza valores próximos a la unidad (Ver fig VI.6 y VI.7), de acuerdo con lo que cabe esperar de una función capaz de describir correctamente la correlación a largo rango, la cual es de naturaleza básicamente configuracional.

A partir de la fig. VI.8 puede observarse la influencia angular en la correlación electrónica, introducida por esta función de onda. Comparando con el caso capa cerrada se ve que, para esta situación, el factor angular resulta más importante, aunque sigue manifestándose básicamente en zonas



donde los efectos de corto rango prácticamente no se van a hacer notar.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura VI.5.- Coeficiente de correlación para la función de Roothaan y Weis capa abierta. A) para $\theta = 0$; B) para $\theta = 90$.

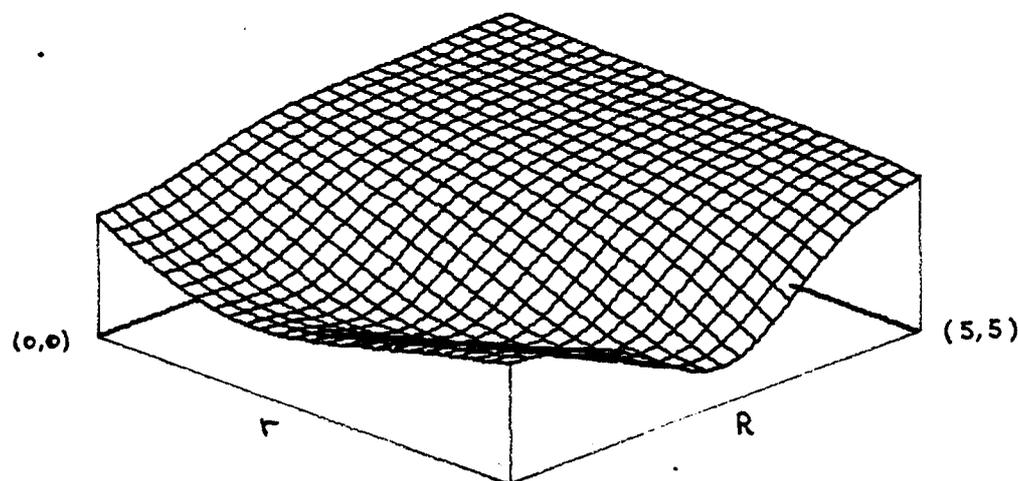
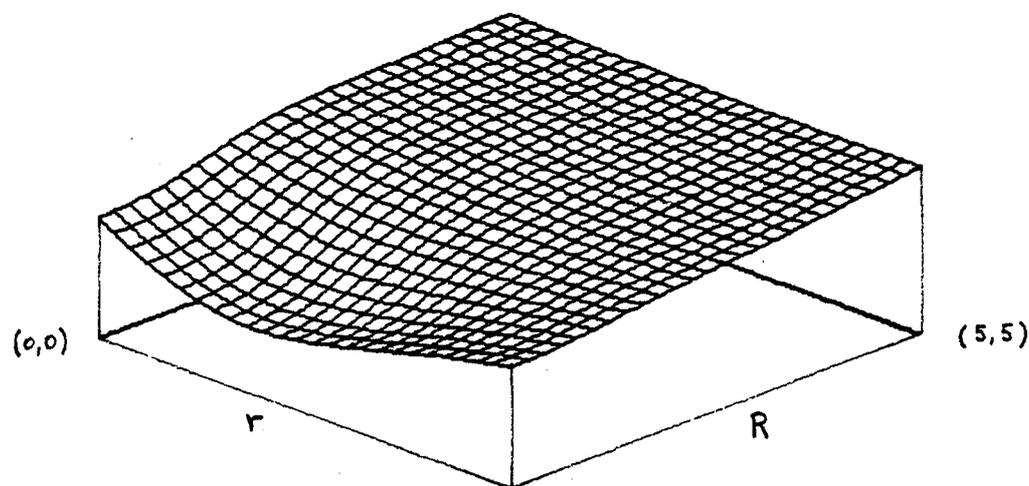


Figura VI.6.- Proyecciones del coeficiente de correlación de la función Roothaan y Weiss capa abierta, con $\theta = 0$ grados, para un R dado.

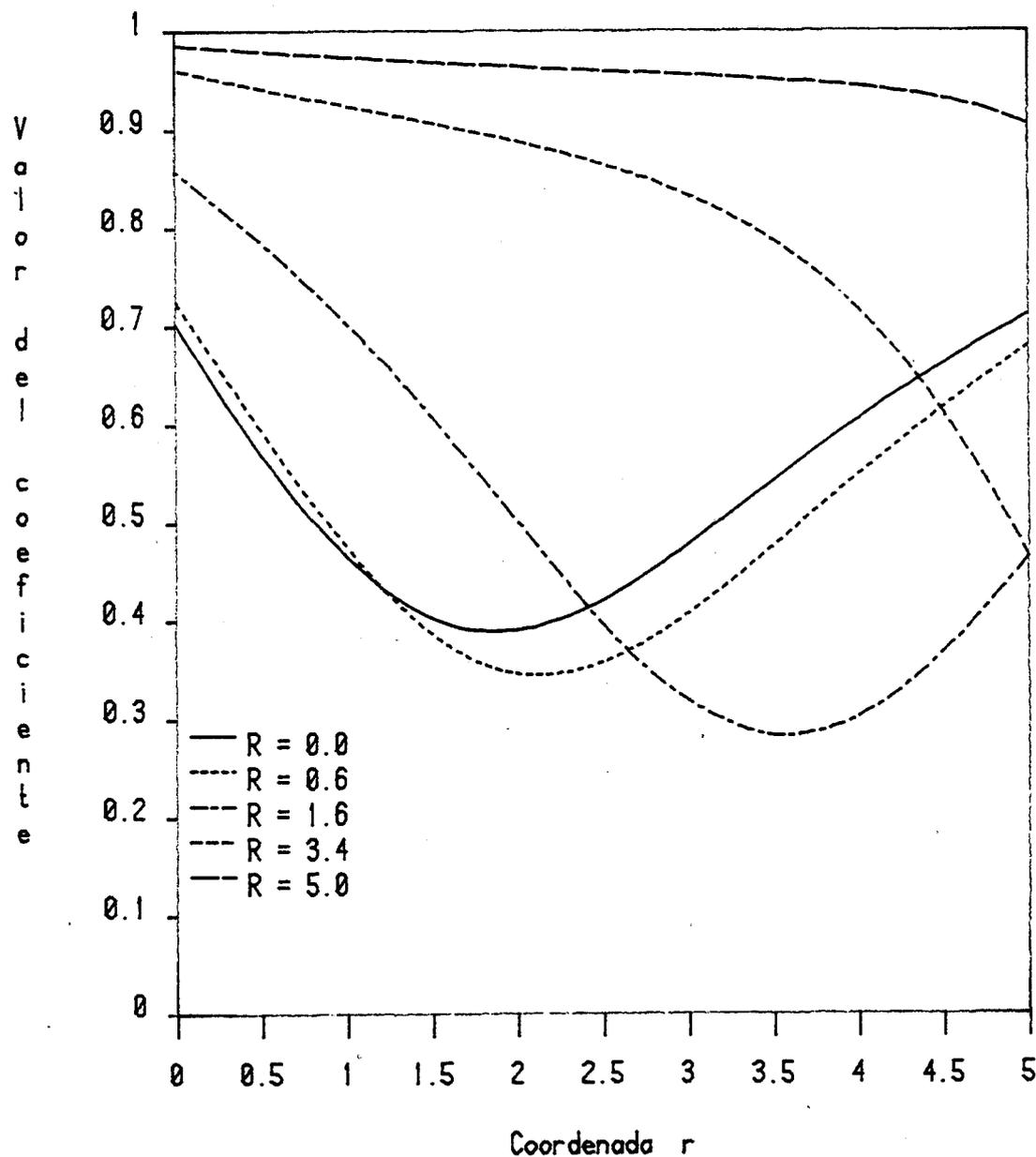


Figura VI.7.- Proyecciones del coeficiente de correlación de la función Roothaan y Weiss capa abierta, con $\theta = 90$ grados, para un R dado.

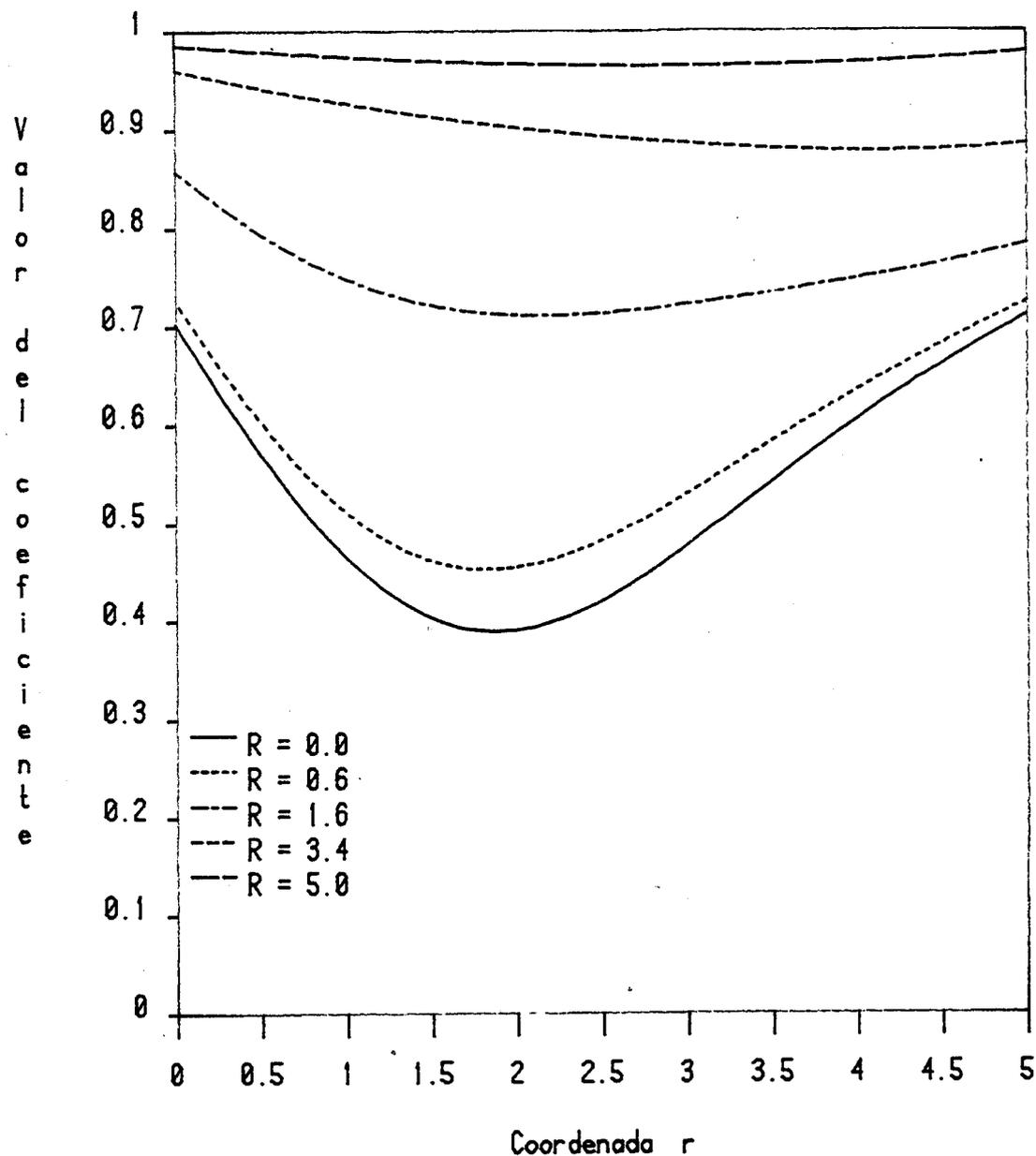
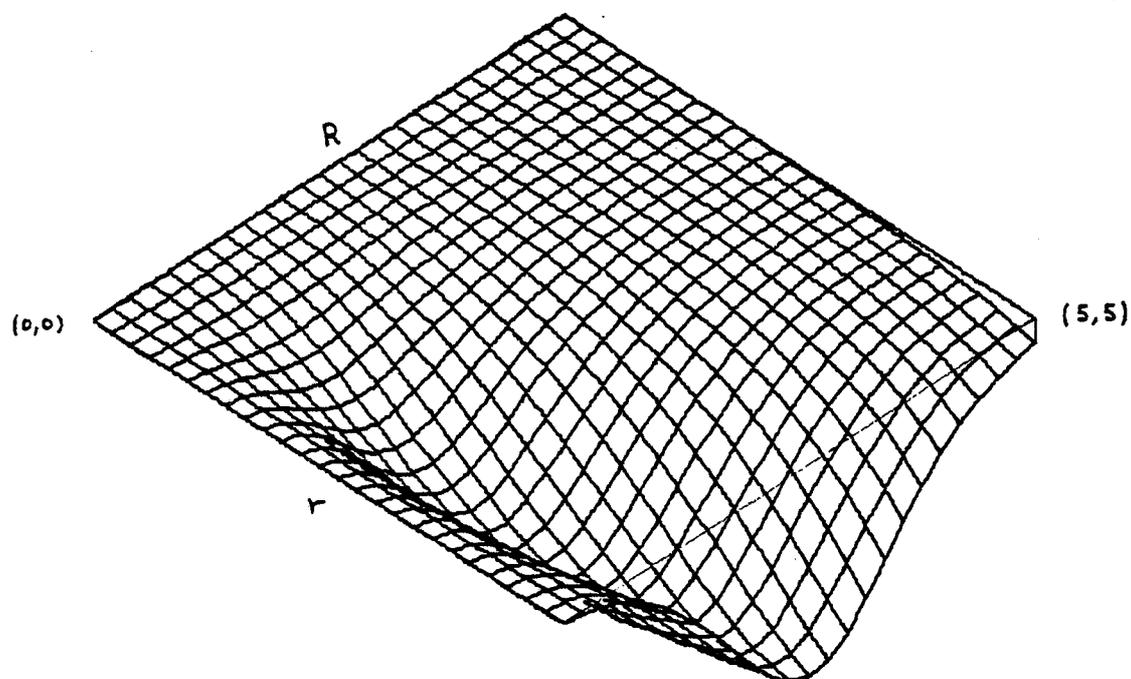


Figura VI.8.- Diferencias entre los coeficientes de correlación para la función de Roothaan y Weis capa abierta, calculados para $\theta = 0$ y $\theta = 90$ grados.



VI.2.3 FUNCION DE PRITCHARD .-

La función propuesta por Pritchard [117] es del tipo capa abierta, parecida a la de R. y W., pero introduce un término exponencial en el factor de correlación.

$$\phi = N \left[\psi_{12}(\bar{r}) \chi_{12}(\bar{r}) + \psi_{21}(\bar{r}) \chi_{21}(\bar{r}) \right] \quad (6.19)$$

donde ψ y χ iguales a las funciones 6.9 y 6.16 respectivamente,
y

$$\chi_{12}(\bar{r}) = \sum_{i=0}^4 c_i (\xi \bar{r}_{12})^i \exp(-\alpha \bar{r}_{12}) \quad (6.20)$$

Los coeficientes a, b, c y los exponentes ξ y α , todos ellos optimizados variacionalmente, así como la constante de normalización N se dan en la tabla VI.III

De la Tabla VI.I parece deducirse que esta función no introduce mejoras sustanciales sobre la de capa abierta propuesta por R. y W.. Esta idea se refuerza con los resultados obtenidos para el C. de C. a 0 y 90 grados, mostrados en las figuras VI.9. La desviación respecto a la función de onda de R. y W. capa abierta, queda reflejada en la fig. VI.10.

Puede asegurarse, por tanto, que la introducción de un término exponencial en r , dentro del factor de correlación, no es importante para una buena descripción de la función de



onda correlada del sistema.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla VI.III .-

Parámetros de la función de Pritchard [117]

i:	0	1	2	3	4
a	1.0	0.00240	-0.05026	0.01089	-0.00050
b	1.0	-0.03391	0.16628	-0.01816	0.00134
c	1.0	0.36401	-0.00519	0.00332	-0.00008
	ξ	α	N	E_c	
	2.00	-0.225	0.698495	-0.0415	

Figura VI.9.- Coeficiente de correlación para la función de Fritchard. A) para $\theta = 0^\circ$; B) para $\theta = 90^\circ$.

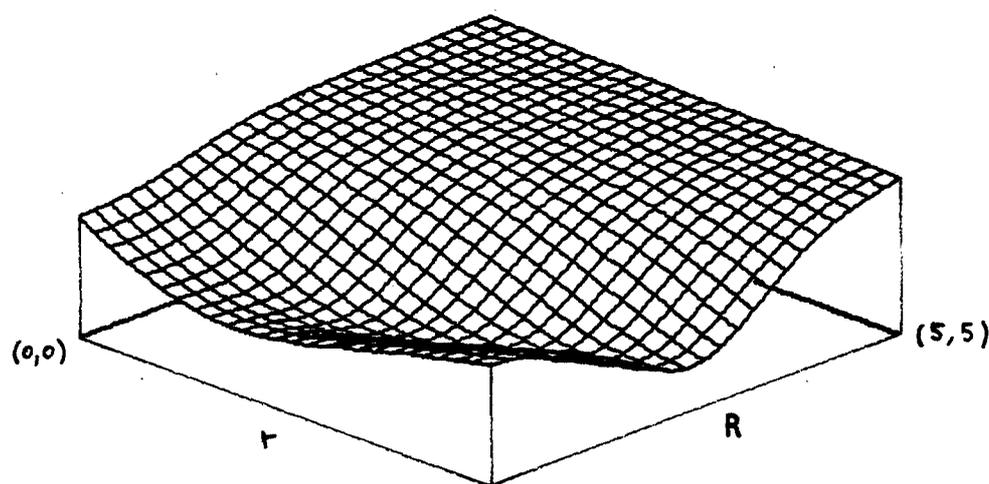
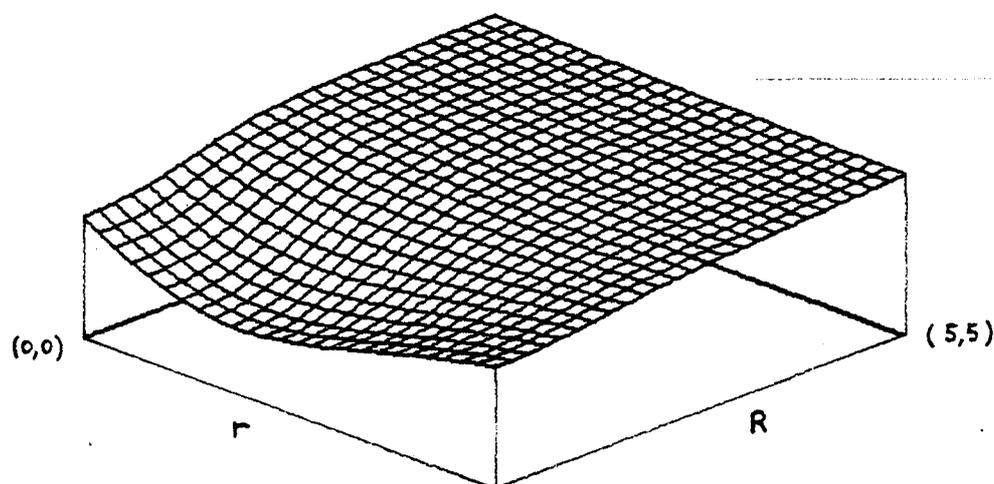
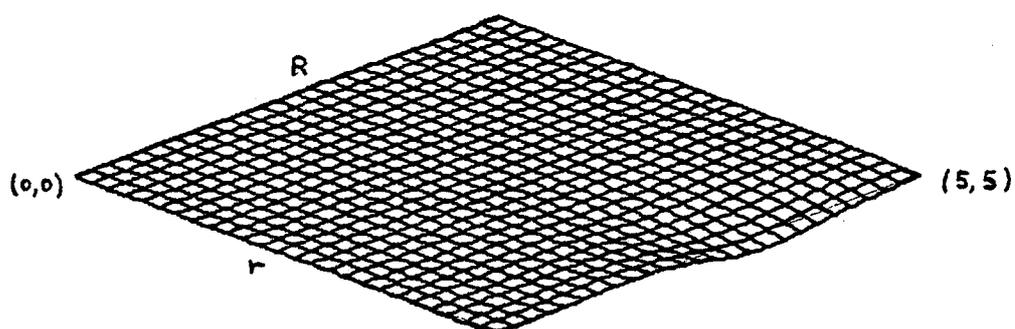
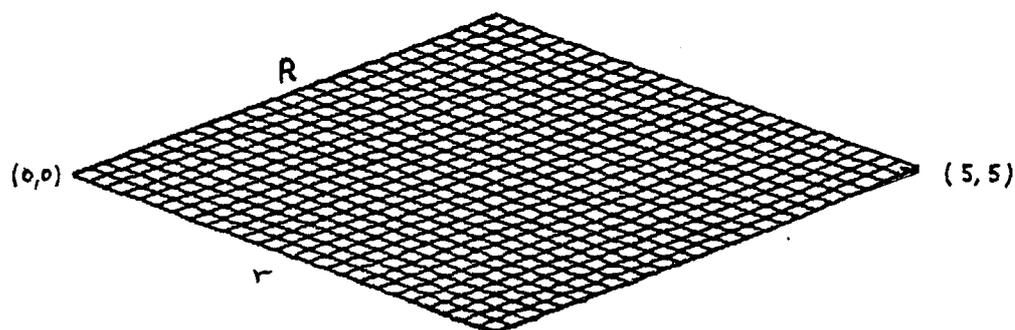


Figura VI.10.- Diferencias entre los coeficientes de correlación obtenidos con las funciones Roothaan y Weis cara abierta y Pritchard; A) para $\theta = 0$, B) $\theta = 90$ grados.





VI.2.4 FUNCIONES DE CARLTON .-

Otras funciones analizadas son las propuestas por Carlton [118], y que son del tipo:

$$\phi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_{12}) = N \Psi(\eta \bar{r}_1, \eta \bar{r}_2, \eta \bar{r}_{12}) \quad (6.21)$$

tal que

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_{12}) = \varphi(\bar{r}_1) \varphi(\bar{r}_2) \chi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_{12}) \quad (6.22)$$

con

$$\varphi(\bar{r}) = \exp(-r/2) [1 + \alpha r^2 + \beta r^4] \quad (6.23)$$

Estos autores proponen dos expresiones distintas para el factor de correlación:

$$\chi_a = (1 + \lambda_a r_{12} + \mu_a t^2)^{1/2} \quad (6.21)$$

$$\chi_b = (1 + \lambda_b r_{12} + \mu_b t^2 + \nu r_{12}^2 / s)^{1/2} \quad (6.22)$$

$$\text{con } t = \frac{r_2 - r_1}{2} \quad \text{y} \quad s = \frac{r_1 + r_2}{2}$$

Los parámetros, determinados variacionalmente por los autores, se muestran en la Tabla VI.IV, junto a las constantes de normalización.

Estas funciones de onda presentan características que las hacen sensiblemente distintas de las propuestas por R. y W. y por Pritchard. Las funciones analizadas precedentemente incluyen toda la dependencia angular dentro de la parte de partículas independientes, lo que obliga a mejorar la descripción de esta componente de la función de onda, si se quiere introducir completamente la dependencia angular. Por el contrario, las funciones propuestas por Carlton pretenden introducir la dependencia angular dentro del coeficiente de correlación, a través de relaciones del tipo $r_2 \pm r_1$.

Confirmando las conclusiones alcanzadas por Banvard y col. [116], las dos expresiones del factor de correlación propuestas por Carlton conducen a C. de C. prácticamente iguales y por esta causa mostramos tan sólo los resultados obtenidos haciendo uso de χ_b .

La bondad de las funciones de onda de Carlton queda de manifiesto en la fig VI.11, donde se representan las diferencias respecto a los C. de C. obtenidos con la función de onda R. y W. capa abierta.

La consideración de términos dependientes en $r_2 \pm r_1$ en el factor de correlación, permite corregir la deficiente descripción de dicha dependencia angular que proporciona la función de onda capa cerrada.



Hemos visto como los coeficientes de correlación para las funciones de onda Roothaan y Weiss capa abierta, Pritchard y Carlton, son lo suficientemente próximos, como para poder tomar como referencia cualquiera de ellas en el análisis de la función de onda de Colle y Salvetti. Nosotros vamos a tomar como función de onda exacta la de Roothaan y Weiss capa abierta y, por tanto, el C. de C. de referencia será el correspondiente a ellas.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

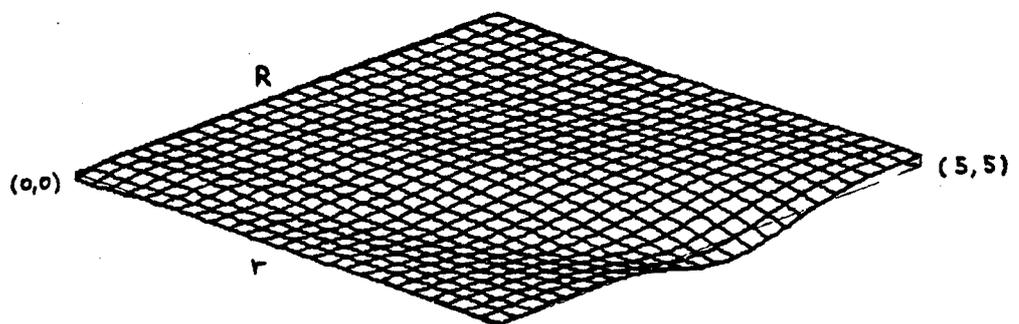
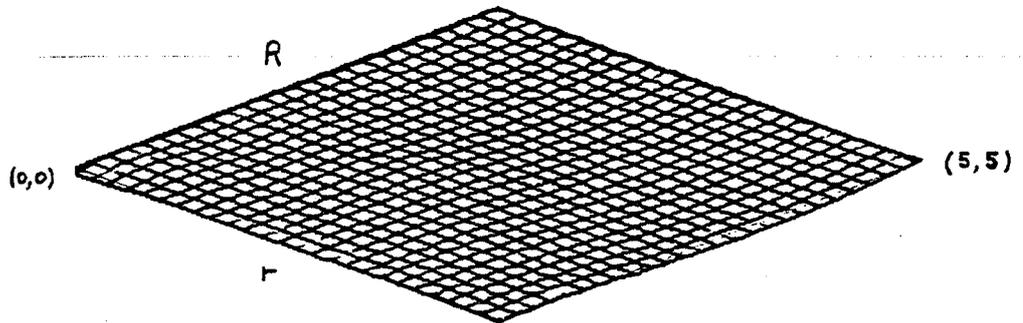
Tabla VI.IV .-

Parámetros de las funciones de Carlton [118]

Funcion	η	α	β	λ	μ
a	3.7399324	2.39×10^{-3}	4.5×10^{-6}	0.220	0.0252
b	3.7759571	2.79×10^{-3}	4.5×10^{-6}	0.263	0.0250

	ν	N	E _c
a	---	1.326175	-0.0418
b	-0.031	1.323306	-0.0419

Figura VI.11.- Diferencias entre los coeficientes de correlación obtenidos con las funciones Roothaan y Weis capa abierta y Carlton (opción B). A) para $\theta = 0$, B) $\theta = 90$ grados.



VI.3 FUNCION CAPA CERRADA DE COLLE Y SALVETTI

Colle y Salvetti imponen que $P_A(\bar{r}_i) = P_{1HF}(\bar{r}_i)$, con lo cual el C. de C. para la función de onda propuesta por ellos puede escribirse como:

$$C_{\bar{r}, \bar{R}} = \left| \frac{P_{2HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) (1 + \Psi^2(\bar{r}_1, \bar{r}_2) - 2\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2))}{P_{1HF}(\bar{r}_1) P_{1HF}(\bar{r}_2)} - 1 \right| \quad (6.23)$$

Para un sistema de dos electrones capa cerrada

$$P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \frac{1}{2} P_1(\bar{r}_1) P_1(\bar{r}_2)$$

con lo que el C. de C. toma la forma

$$C_{\bar{r}, \bar{R}} = \frac{1}{2} \left| \Psi^2(r, R) - 2\Psi(r, R) - 1 \right|$$

Vemos como la restricción $P_1 = P_{1HF}$ impone en este caso que el C. de C. sea independiente de θ .

En la fig. VI.12 se presenta el C. de C. frente a r y R ; más significativa resulta la fig. VI.13 donde se representa la diferencia entre este C. de C. y el de R. y W. capa abierta promediado a varios ángulos (0° , 30° , 60° , 90°). Se ve, que el acuerdo resulta bastante aceptable en un

amplio rango de valores de r y R . Si bien existen diferencias, estas son menores que las existentes entre los C . de C . calculados con la función de onda R . y W . capa cerrada y abierta, apareciendo una mejor descripción para valores de R grandes. Sin embargo, en la zona correspondiente a pequeños valores de r y R , la desviación es mayor, y es justo esta zona la que va a tener más peso en la descripción de propiedades del sistema, tales como la energía.

VI.3.1 COMPORTAMIENTO FRENTE A α

El C . de C . de la fig VI.12 ha sido calculado con un valor de $\alpha = 2.29$. Con ánimo de estudiar la influencia de α , y consecuentemente el posible papel que pueda desempeñar el término exponencial en la función de onda de C . y S ., se han realizado cálculos del C . de C . para diversos valores de α , comprendidos dentro de un rango suficientemente amplio. En la fig. VI.14 se representa la diferencia entre los C . de C . calculados para dos pares de valores de α . La desviación del plano es lo bastante pequeña como para hacer pensar que el término exponencial que aparece en la ecuación de C . y S ., no resulte esencial en la descripción de la correlación, dentro del planteamiento propuesto por estos autores.

Esta conclusión es acorde con la obtenida precedentemente al analizar la función de Pritchard y está en consonancia con un buen número de trabajos. Junto a los expuestos en este capítulo, deben mencionarse por su importancia, los realizados por Hylleraas, Kolos y Volniewiz [44,14]. Un hecho interesante, que parece desprenderse de aquí, es que una expansión polinomial simple, en términos de \bar{r} y \bar{R} , está en condiciones de proporcionar un buen factor de correlación. La dependencia angular puede ser incluida, tal como hemos visto con anterioridad, y como vamos a probar a continuación para el caso de la función de onda C. y S., por una simple mejora en la descripción configuracional del problema.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla VI.V .-

Parámetros de la función abierta de Colle y Salvetti.

Tipo	Expo.\Orbit.:	1s	2s
1s.	2.403	0.63566109	-1.2343036
2s	1.722	0.44807626	1.3140769

c_1	c_2	E_c
-0.99814816	0.06082964	-0.0268



Figura VI.12.- Coeficiente de correlación para la función de Colle y Salvetti capa cerrada.

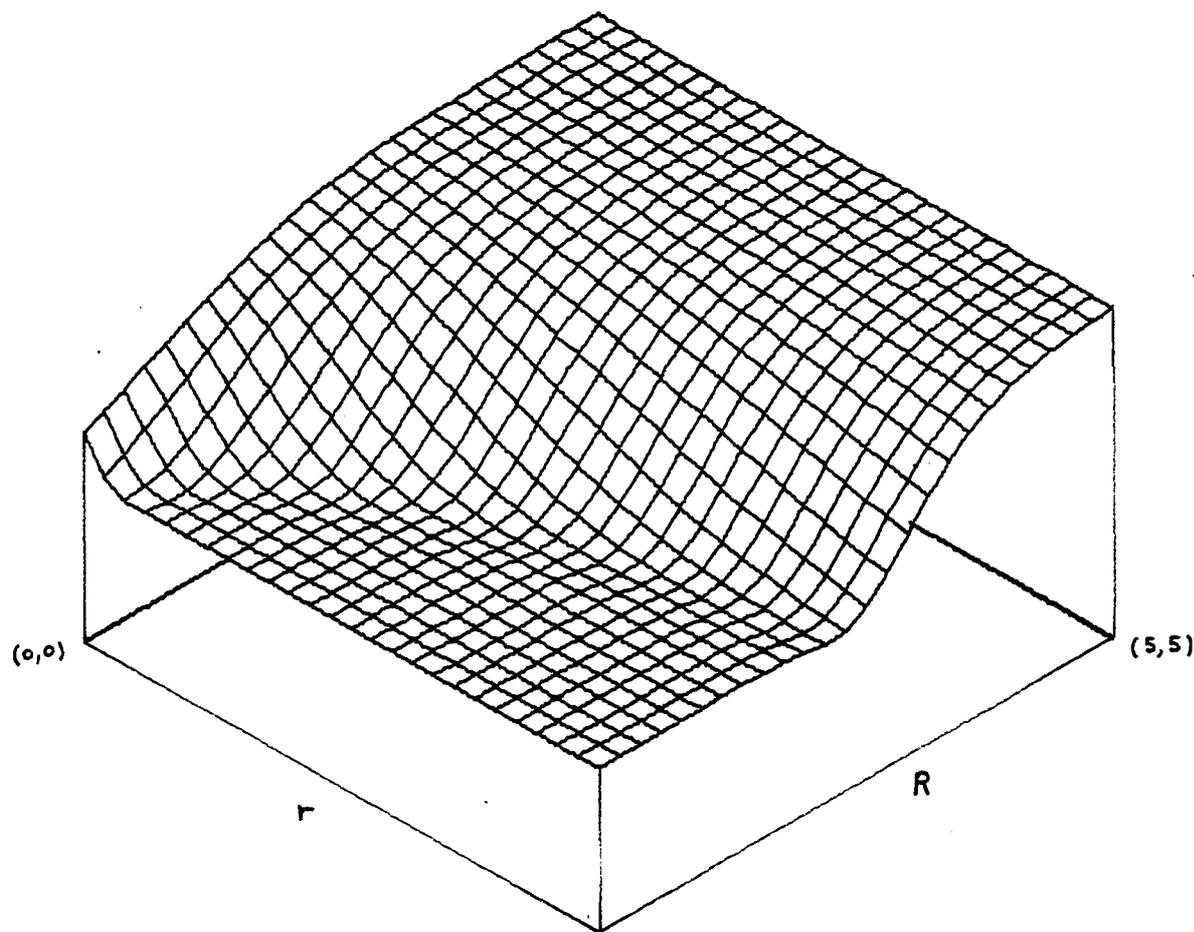


Figura VI.13.- Diferencias entre los coeficientes de correlación obtenidos con las funciones Roothaan y Weis capa abierta promediada de varios ángulos y la de Colle y Salvetti capa cerrada.

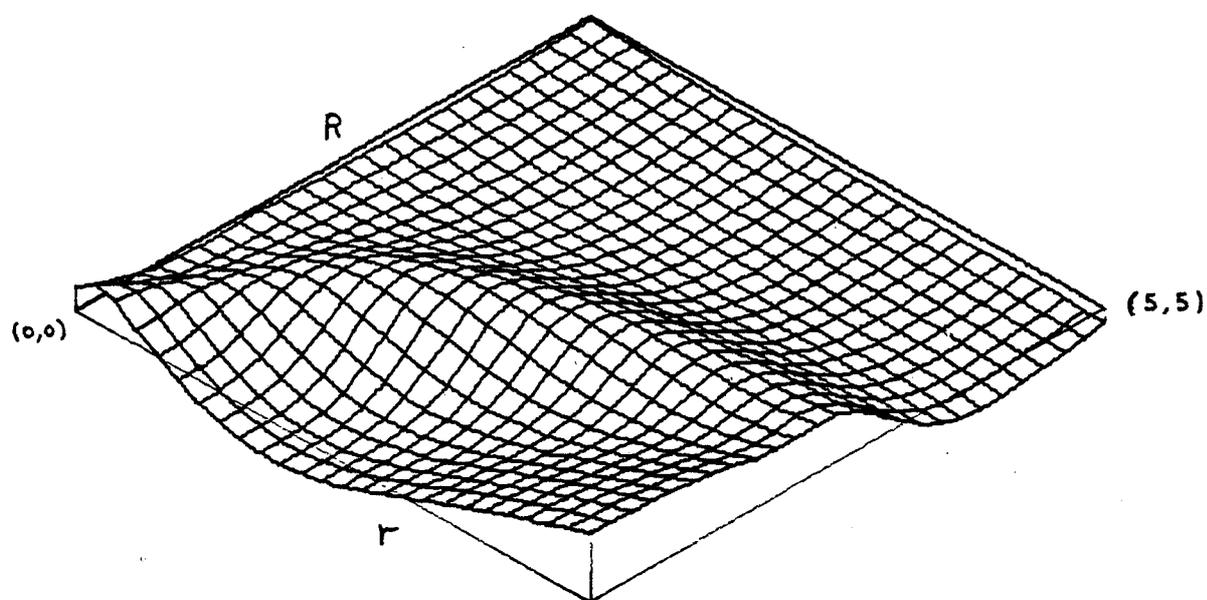
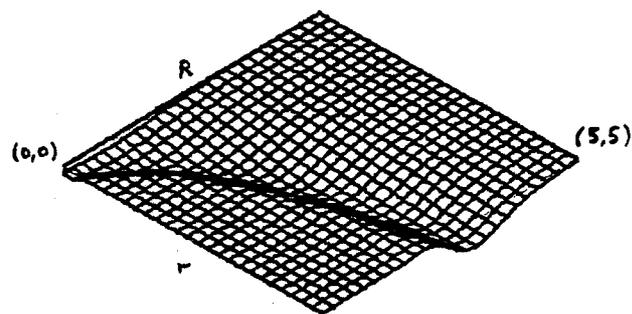
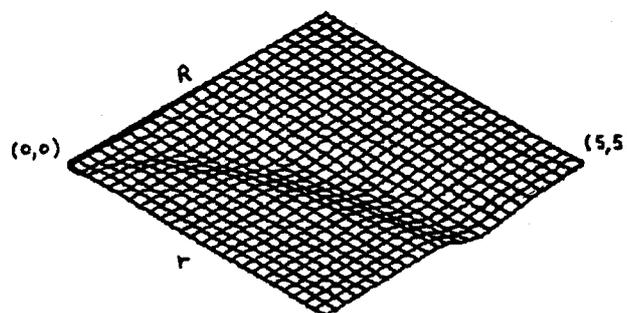


Figura VI.14.- Diferencias entre los coeficientes de correlación obtenidos con la función de Colle y Salvetti caso cerrado con diversos valores de α . A) ($\alpha = 2.69$)-($\alpha = 2.29$). B) ($\alpha = 2.69$)-($\alpha = 1.89$).





VI.4 FUNCION CAPA ABIERTA DE COLLE Y SALVETTI

Vamos a analizar el comportamiento de la función de correlación de C. y S. cuando la función de onda de partícula independiente capa cerrada es sustituida por una función capa abierta.

Como hemos visto en capítulos anteriores, para una buena descripción de la C. E. no es preciso una función de onda de partícula independiente próxima al límite H. F., basta con que represente cualitativamente bien la distribución electrónica del sistema.

La función de onda elegida para este apartado tiene la forma

$$\phi = \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (1 - \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) \quad (6.24)$$

con

$$\psi_0 = c_1 |1s(\vec{r}_1) 1s(\vec{r}_2)| + c_2 |2s(\vec{r}_1) 2s(\vec{r}_2)| \quad (6.25)$$

Siendo $1s$ y $2s$ orbitales atómicos formados con dos funciones de base del tipo $1s$ y $2s$ Slater, habiendo optimizado, con un criterio variacional, los coeficientes c_1 y c_2 y los exponentes ξ_{1s} y ξ_{2s} . (Ver Tabla VI.IV).



Universitat d'Alacant

Universitat de Alicante

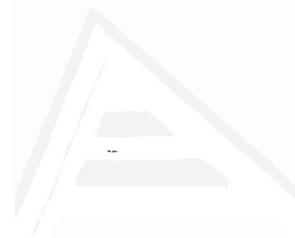
Se ha aplicado la definición corregida de β dada por los autores [119]:

$$\beta = \alpha \left(1 + \alpha \left[\frac{(-h(\bar{r}_1) - h(\bar{r}_2)) P_{2121}^{\circ}(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2)}{P_{2121}^{\circ}(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2)} \right] \right)$$

$$- \frac{(-h(\bar{r}_1) - h(\bar{r}_2)) P_{2HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2)}{P_{2HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2)} \left. \begin{array}{l} \bar{r}_1 = \bar{r}'_1 \\ \bar{r}_2 = \bar{r}'_2 \\ \bar{r}_1 = \bar{r}_2 \end{array} \right\} \rho^{1/3}(R) \quad (6.26)$$

siendo $P_{2121}^{\circ}(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2)$ la matriz de densidad de segundo orden de la función completa y $P_{2HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}'_1, \bar{r}'_2)$ la correspondiente a la función que describe el sistema con un único determinante; $h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum Z_a / (|\bar{R}_a - \bar{r}_i|)$, $\rho_1(\bar{R}) = P_1^{\circ}(\bar{R}, \bar{R})$ y " α " un parámetro calculado empíricamente por los autores, y que para el estado fundamental del He determinan como $\alpha = 7$.

En las figs. VI.15 y VI.16 se muestran los C. de C. calculados a cero y noventa grados, así como sus diferencias respecto a los C. de C. para la función de R. y W. capa abierta con los mismos ángulos. La fig. VI.16 muestra una sensible mejora respecto a la que se obtenía con la función de capa cerrada, sobre todo en un rango de valores de r y R pequeños. La desviaciones más acentuadas se producen para mayores valores de R y r, y cabe esperar que en ello juegue



Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

un papel importante la base de funciones utilizada para construir los O.A., que, como ya hemos señalado, es muy modesta; hay que tener en cuenta que para el caso $\theta = 0^\circ$, el papel desempeñado por el potencial nuclear es muy importante, ya que un incremento en el valor de R supone que cada uno de los dos electrones "observe" un potencial sensiblemente distinto y en estas condiciones está claro que una defectuosa descripción de la densidad monoeléctrica debe determinar un comportamiento más errático de los resultados.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura VI.15.- Coeficiente de correlación para la función de Colle y Salvetti cara abierta. A) Para $\theta = 0$ grados; B) $\theta = 90^\circ$.

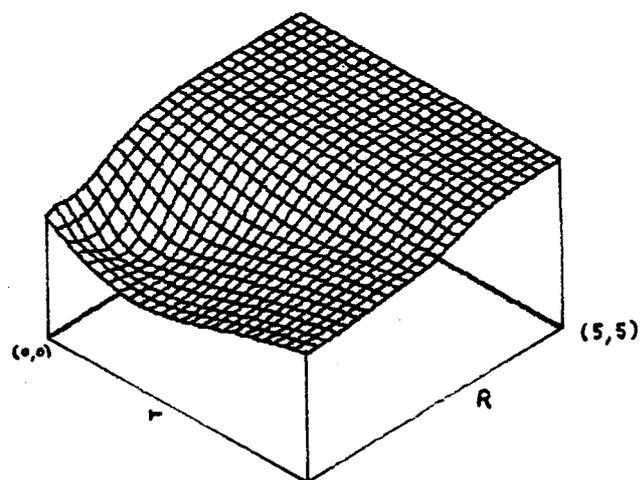
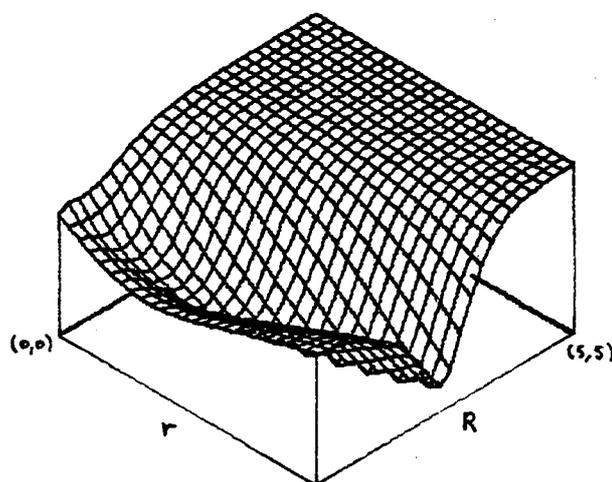
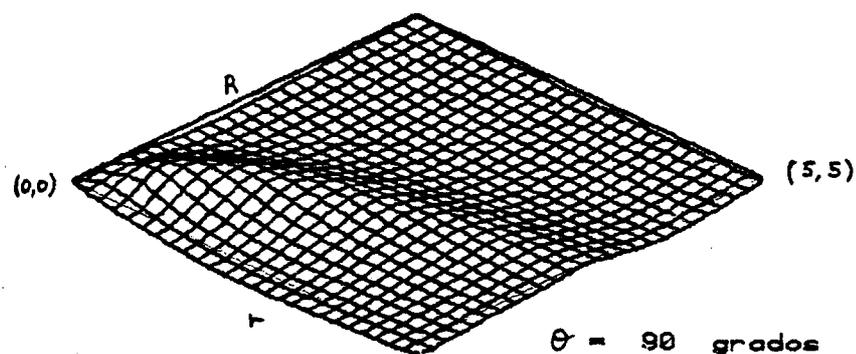
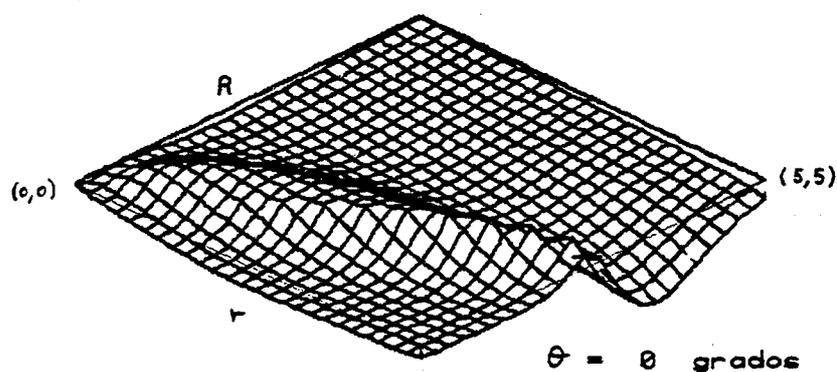


Figura VI.16.- Diferencias entre los coeficientes de correlación obtenidos con las funciones Roothaan y Weis capa abierta y Colle y Salvetti capa abierta. A) para $\theta = 0$, B) $\theta = 90$ grados.



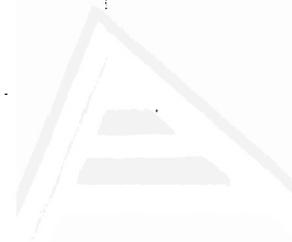
El análisis del coeficiente de correlación nos permite afirmar que :

El tipo de función propuesta por C. y S. parece razonable para describir una función de onda correlada con caracter aproximado.

El grado de flexibilidad de esta función parece grande, con lo que en principio es interesante para una formulación matemática del problema.

Admite modificaciones importantes, que suponen cambios en la parte exponencial.

La escasa importancia que tiene la dependencia angular en la descripción del sistema, para valores de r y R no muy grandes, hace pensar en la posibilidad de aplicar simplificaciones interesantes a la integral del funcional E_c . Esto justifica las bases argumentales en que se apoyan C. y S. para la deducción de una expresión integrada.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

APENDICE A CONDICIONES DE CUSPIDE

La ecuación de Schrödinger para un átomo con n -electrones, sin considerar el movimiento nuclear, viene dada por la expresión:

$$(H - E) \Psi = \left\{ \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>J} \frac{1}{r_{ij}} - E \right\} \Psi = 0 \quad (A.1)$$

donde r_i es la distancia del electrón i al núcleo de carga Z y r_{ij} la distancia entre los electrones i y j .

Vemos que hay ciertos casos, ciertos valores de r_i y r_{ij} para los que los coeficientes de esta ecuación diferencial tienden a un valor infinito. Surgen así los siguientes conjuntos de condiciones de singularidad:

$$\begin{aligned} \{ M_i \} & \longrightarrow r_i = 0 & / & i = 1, 2, \dots, n \\ \{ M_{ij} \} & \longrightarrow r_{ij} = 0 & / & 1 \leq i < j \leq n \end{aligned}$$



CONDICIONES DE CUSPIDE

Pas. A-2

El conjunto de estas singularidades es de particular interés en el estudio de la función de onda Ψ . El primer conjunto de condiciones de cúspide $\{M_i\}$ se produce debido a que la atracción coulombiana entre el núcleo y el electrón i tiende a infinito al aproximarse ambas partículas, mientras que el otro, $\{M_{ij}\}$, es debido a la coincidencia en la misma posición de dos electrones, con lo que la repulsión coulombiana de nuevo tenderá a infinito. A estas segundas condiciones de cúspide se las conoce también por "cúspides de correlación".

Kato [10] mostró que para n electrones, sin considerar la coordenada de spin, debería cumplirse

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_1} \right)_{r_1=0} = -Z \Psi(0, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n) \quad (\text{A.2})$$

para verificar la condición de cúspide M_1 , y

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right)_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} \Psi(\bar{R}, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_n) \quad (\text{A.3})$$

para la singularidad M_{12} , siendo

$$\bar{R} = 1/2(\bar{r}_1 + \bar{r}_2) \quad \text{y} \quad \bar{r}_{12} = \bar{r}_1 - \bar{r}_2$$



Estas condiciones de cúspide las reescribe Binsel [120] en forma interesada :

$$M : \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n) = \Psi(0, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n) (1 - Zr_1) + \bar{r}_1 \bar{a}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n) + \theta(r_1^2) \quad (A.4)$$

$$M : \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n) = (\bar{R}, \bar{R}, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_n) (1 + \frac{1}{2} r_{12}) + \bar{r}_{12} \bar{c}(\bar{R}, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_n) + \theta(r_{12}^2) \quad (A.5)$$

Con el fin de conocer algo mejor el comportamiento de estas condiciones de cúspide, Binsel considera el caso especial de estados S para átomos bielectrónicos donde la función de onda se puede escribir como

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, r_{12})$$

y asumiendo que $|\bar{r}_1|$ es pequeño comparado con r_2

$$r_{12} = r_2 - r_1 \cos \theta \quad (A.6)$$

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, r_2 - r_1 \cos \theta) \quad (A.7)$$

que desarrollando en series alrededor de r_1 queda

$$\Psi = \Psi(0, r_2, r_2) + r_1 \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_1} \right)_{r_1=0} - r_1 \cos \theta \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right)_{r_2=0} + \dots$$

y comparando esta expresión con la ec. (A.4) se deduce

CONDICIONES DE CUSPIDE

Pag. A-4

que

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_1} \right)_{r_1=0} = -Z \Psi(0, r_2, r_2) \quad (\text{A.8})$$

y

$$|\bar{a}_1| = \left| \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right)_{r_{12}=0} \right| \quad (\text{A.9})$$

estando este vector \bar{a}_1 dirigido hacia el electrón sito en \bar{r}_2 .

Usualmente para r_{12} pequeños, se tiene :

$$r_1 \approx R + \frac{1}{2} r_{12} \cos \alpha \quad (\text{A.10})$$

$$r_2 \approx R - \frac{1}{2} r_{12} \cos \alpha$$

donde α es el ángulo entre R y r .

Con lo que podemos escribir:

$$\Psi = \Psi(R + (1/2)r_{12} \cos \alpha, R - (1/2)r_{12} \cos \alpha, r_{12}) \quad (\text{A.11})$$

y desarrollando alrededor de r_{12}

$$\Psi = \Psi(R, R, 0) + r_{12} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right)_{r_{12}=0} + r_{12} \cos \alpha \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_1} - \frac{\partial \Psi}{\partial r_2} \right)_{r_{12}=0} + \dots$$

que comparada con (A.5) proporciona las usualdades:

CONDICIONES DE CÚSPIDE

Pag. A-5

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right)_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} \Psi (R, R, 0) \quad (\text{A.12})$$

y

$$|\bar{c}_{12}| = \frac{1}{2} \left| \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_1} - \frac{\partial \Psi}{\partial r_2} \right)_{r_{12}=0} \right| \quad (\text{A.13})$$

con el vector \bar{c}_{12} dirigido en la dirección del centro de masas de los electrones, es decir del vector \bar{R} .

Las ecuaciones A.8 y A.12 coinciden con las condiciones de cúspide dadas por Roothaan en 1960 [121] y las ecuaciones A.9 y A.13 dan el valor del módulo de los vectores \bar{a}_1 y \bar{c}_{12} para este caso concreto.

Pack y Brown [122] derivan las condiciones de cúspide resolviendo directamente la ecuación de Schrödinger de N-partículas, pero no logran determinar el valor de los coeficientes de los vectores a y c , que según ellos no están determinados para la singularidad de Coulomb, lo cual es cierto según Rinsel [11], ya que la singularidad de Coulomb determina sólo la parte de simetría esférica de la cúspide. Este autor de nuevo considera la f. de o. del sistema completamente:



CONDICIONES DE CUSPIDE

Pag. A-6

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

$$\begin{aligned}
 (H-W) \Psi = & \left(-\frac{1}{2} \left(\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2 \right) - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \left(\frac{1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{r_{2\alpha}} \right) + \frac{1}{r_{12}} \right. \\
 & + \sum_{J=3}^n \left(\frac{1}{r_{1J}} + \frac{1}{r_{2J}} \right) - \sum_{J=3}^n \left(\frac{1}{2} \nabla_J^2 + \sum_{\alpha} \frac{Z}{r_J} \right) \\
 & \left. + \sum_{i>J>3} \frac{1}{r_{iJ}} \right) - W \Psi = 0 \quad (A.14)
 \end{aligned}$$

considerando que

$$\overline{r_{12}} = \overline{r_1} - \overline{r_2}$$

$$\overline{R} = \frac{1}{2} (\overline{r_1} + \overline{r_2})$$

$$\overline{r_1} \overline{r_2} = R^2 - \frac{1}{4} r_{12}^2$$

(A.15)

$$\nabla_{r_{12}}^2 = \frac{1}{4} \left(\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2 - 2 \overline{\nabla}_{r_1} \cdot \overline{\nabla}_{r_2} \right)$$

(A.16)

$$\nabla_R^2 = \left(\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2 + 2 \overline{\nabla}_{r_1} \cdot \overline{\nabla}_{r_2} \right)$$

$$\left(\frac{1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{r_{2\alpha}} \right) = \frac{r_{1\alpha} + r_{2\alpha}}{r_{1\alpha} r_{2\alpha}} = \frac{2 R_{\alpha}}{R_{\alpha}^2 - \frac{1}{4} r_{12\alpha}^2} = \frac{8 R_{\alpha}}{4 R_{\alpha}^2 - r_{12\alpha}^2} \quad (A.17)$$



CONDICIONES DE CUSPIDE

Pag. A-7

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

se llega a

$$\left\{ \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{1}{r_{12}} \right) - \left(-\frac{1}{8} \nabla^2 + \sum_{\alpha} \frac{8RZ}{4R - r_{12}} \right) \right. \\ \left. + \sum_{J=3}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_J^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z}{r_J} + \frac{8RJ}{4R_J - r_{12}^2} \right) \right. \\ \left. + \sum_{i>J>3} \frac{1}{r_{iJ}} - W \right\} \Psi = 0 \quad (\text{A.18})$$

y si

$$\frac{8R}{4R^2 - r_{12}^2} = \frac{2}{R} + 8R r_{12}^2 + \theta(r_{12}^4) + \dots \\ \approx \frac{2}{R} + 8R r_{12}^2 \quad (\text{A.19})$$

PUES

$$\left\{ \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{1}{r_{12}} \right) - \left(-\frac{1}{8} \nabla^2 + \sum_{\alpha} \frac{2Z_{\alpha}}{R_{\alpha}} \right) \right. \\ \left. + \sum_{J=3}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_J^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{J\alpha}} + \sum_{i>J} \frac{1}{r_{iJ}} + \frac{2}{R_{J\alpha}} \right) \right. \\ \left. - \sum_{\alpha} R_{\alpha} r_{12}^2 + \sum_{J=3}^n 8R_J r_{12}^2 - W \right\} \Psi = 0 \quad (\text{A.20})$$

que se puede escribir como

$$\left\{ h_{12} + h_R + H'(3, \dots, n) + \theta(r_{12}^2) - W \right\} = 0 \quad (\text{A.21})$$

CONDICIONES DE CUSPIDE

Pag. A-8

donde h_{12} se refiere al movimiento de los electrones alrededor de su centro de masas, bajo la influencia de su repulsión mutua. El término h describe el movimiento de un "dielectrón" ($m=2, e=2$) en el campo de todos los núcleos, y los demás se refieren al movimiento del resto de los electrones en el campo de todos los núcleos.

Al no existir acoplamiento entre el primer término y los otros, se puede introducir la expansión

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n) = \Psi(\bar{R}, \bar{R}, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_n) (1 + b r_{12} + \dots) + r_{12} \cos \alpha (c + \dots) \quad (\text{A.22})$$

Con esta función de nuevo llega al valor esperado de $b=1/2$, pero no determina ni c , ni α que es el ángulo entre el eje z y el vector \bar{r}_{12} .

Así, para el caso de dos electrones

$$[h_{12} + h_R + \theta(r_{12}^2) - W] \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = 0 \quad (\text{A.23})$$

tal que

$$\Psi = \varphi(\bar{R}) \chi(\bar{r}_{12}) \quad (\text{A.24})$$



CONDICIONES DE CUSPIDE

Pag. A-9

se tiene

$$[h_{12} - E] \chi = 0 \quad (A.25)$$

$$[h_R - (W-E)] \varphi = 0$$

considerando que para un estado S la solución debe tener la forma

$$\Psi = \varphi_S(R) \chi_S(r_{12}) + \varphi_P(R) \chi_P(r_{12}) + \dots \quad (A.26)$$

Con la ec. A.25 y considerando las soluciones para r_{12} pequeños, se tiene:

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \varphi_S(\bar{R}) \chi_S(0) \left(1 + \frac{1}{2} r_{12} + \dots\right) + \varphi_P(\bar{R}) K r_{12} \cos \alpha + \dots$$

donde K es una constante,

$$\Psi(r, r_2) = \varphi_S(\bar{R}) \chi_S(0) \left(1 + \frac{1}{2} \bar{r}_{12} + \bar{r}_{12} \bar{R} f(\bar{R}) + O(r_{12}^2)\right) \quad (A.27)$$

Así pues una función correlada ha de considerar esta forma dentro de su expresión.

CONDICIONES DE CUSPIDE

Pag. A-10

Consideremos ahora la ecuación de Colle y Salveti para el caso de dos electrones

$$\begin{aligned}\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) &= \Psi_{\text{HF}}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)(1 - \varphi(\bar{r}_1, \bar{r}_2)) \\ &= \Psi_{\text{HF}}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)(1 - \exp(-\beta^2 r^2))(1 - \bar{\Phi}(R)(1 + r/2))\end{aligned}\quad (\text{A.28})$$

con $r = r_{12}$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \Psi(r_1, r_2)}{\partial r}\right)_{r=0} &= \Psi_{\text{HF}}(\bar{R}, \bar{R}) \left(\frac{\partial}{\partial r} (-\exp(-\beta^2 r^2)) [1 - \bar{\Phi}(\bar{R})(1 + r/2)]\right)_{r=0} \\ &= -\Psi_{\text{HF}}(\bar{R}, \bar{R}) \left(-2\beta^2 r \exp(-\beta^2 r^2) [1 - \bar{\Phi}(\bar{R})(1 + r/2)] - \exp(-\beta^2 r^2) \bar{\Phi}(\bar{R})/2\right)_{r=0}\end{aligned}\quad (\text{A.29})$$

Luego

$$\left(\frac{\partial \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2)}{\partial r}\right)_{r=0} = \Psi_{\text{HF}}(\bar{R}, \bar{R}) \bar{\Phi}(\bar{R}) / 2 \quad (\text{A.30})$$

con lo que se verifica la ec. A.3

$$\left(\frac{\partial \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2)}{\partial r}\right)_{r=0} = \Psi_{\text{HF}}(\bar{R}, \bar{R}) / 2$$

$$\begin{aligned}\text{siendo } \Psi(\bar{R}, \bar{R}) &= \Psi_{\text{HF}}(\bar{R}, \bar{R}) (1 - \varphi(\bar{R}, \bar{R})) \\ &= \Psi_{\text{HF}}(\bar{R}, \bar{R}) (1 - (1 - \bar{\Phi}(\bar{R}))) \\ &= \Psi_{\text{HF}}(\bar{R}, \bar{R}) \bar{\Phi}(\bar{R})\end{aligned}\quad (\text{A.31})$$



CONDICIONES DE CUSPIDE

Pag. A-11

También podemos ver que cuando $r \rightarrow 0$ el valor de la exponencial tenderá más rápidamente a 1 que el resto a cero, por lo que la función se puede escribir como:

$$\Psi_{r=0} = \Psi_{MPJ} \pi \Phi(\bar{R}) (1 + r/2) \quad (A.32)$$

que lleva implícita la forma de las funciones dadas por Kato y Binsel [10,11], lo que parece dejar la parte exponencial como aquella parte de la función correlada factible de mejoras.



Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

APENDICE B

DESARROLLOS EN LA ECUACION DE COLLE Y SALVETTI

B.1 DESARROLLO EN SERIE DE TAYLOR DE $\int \frac{\exp(-\beta^2 r^2)}{r} F(\bar{r}, \bar{R}) d\bar{r}$

Colle y Salvetti [53] emplean el resultado de este desarrollo aplicado a la ecuación (5.37), para llegar a la ec. (5.38), por lo que en la primera parte de este apéndice se desarrolla dicho tratamiento.

$$\int \frac{\exp(-\beta^2 r^2)}{r} F(\bar{r}, \bar{R}) d\bar{r} =$$

$$F(0, \bar{R}) 4\pi \int \exp(-\beta^2 r^2) r^2 dr + \left[\left(\frac{\partial}{\partial x} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \right] \times \int \frac{\exp(-\beta^2 r^2)}{r} d\bar{r} +$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \frac{\exp(-\beta^2 r^2)}{r} d\bar{r} + \left(\frac{\partial}{\partial z} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \frac{\exp(-\beta^2 r^2)}{r} d\bar{r}$$

$$+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \right] \int \frac{x^2 \exp(-\beta^2 r^2)}{r} d\bar{r}$$

$$+ \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \frac{y^2 \exp(-\beta^2 r^2)}{r} d\bar{r}$$

DESARROLLOS EN LA ECUACION DE COLLE Y SALVETTI

Pas. B-2



$$\begin{aligned}
 & + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \frac{z^2 \exp(-\beta r^2)}{r} d\bar{r} \\
 & + 2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \frac{x y \exp(-\beta r^2)}{r} d\bar{r} \\
 & + 2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial z} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \frac{x z \exp(-\beta r^2)}{r} d\bar{r} \\
 & + 2 \left(\frac{\partial^2}{\partial y \partial z} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \frac{y z \exp(-\beta r^2)}{r} d\bar{r}] = \\
 \\
 & F(0, \bar{R}) 4\pi \int \exp(-\beta^2 r^2) r dr + \\
 & + \left[\left(\frac{\partial}{\partial x} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \int \int \frac{r}{r} \exp(-\beta r^2) \sin \theta \cos \varphi r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \right. \\
 & + \left(\frac{\partial}{\partial y} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \int \int \frac{r}{r} \exp(-\beta r^2) \sin \theta \sin \varphi r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \\
 & \left. + \left(\frac{\partial}{\partial z} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \int \int \frac{r}{r} \exp(-\beta r^2) \cos \theta r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \right] \\
 & + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \int \int \frac{r^2 (\sin^2 \theta) \sin^2 \theta \exp(-\beta r^2)}{r} d\theta d\varphi dr \right. \\
 & + \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \int \int \frac{r^2 (\sin \theta \cos \varphi)^2 \sin^2 \theta \exp(-\beta r^2)}{r} d\theta d\varphi dr \right. \\
 & \left. + \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} F(\bar{r}, \bar{R}) \right)_{r=0} \int \int \int \frac{r^2 (\cos \theta)^2 \sin^2 \theta \exp(-\beta r^2)}{r} d\theta d\varphi dr \right] \right] =
 \end{aligned}$$



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

$$F(0, R) = 4\pi \int \exp(-\beta r^2) r^2 dr +$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) F(\vec{r}, \vec{R}) \Big|_{r=0} = \frac{2\pi}{3} \int r^3 \exp(-\beta r^2) dr$$

B.2 OBTENCION DE $G(\beta, W)$

Segundo apartado de este apéndice, donde se indica el camino seguido para obtener la expresión de $G(\beta, W)$, ec. (5.41), a partir de la expresión dada en (5.38), de la que tenemos

$$\begin{aligned}
 E_c &= -2\pi \int P_{2HF}(\bar{R}, \bar{R}) \left[2 \int \exp(-\beta r^2) \left(1 - \Phi(\bar{R}) \left(1 + \frac{r}{2}\right)\right) r \, dr \right. \\
 &\quad - \int \exp(-2\beta r^2) \left(1 - \Phi(\bar{R}) \left(1 + \frac{r}{2}\right)\right)^2 r \, dr \\
 &\quad + \frac{K}{3} \int \exp(-\beta r^2) \left(1 - \Phi(\bar{R}) \left(1 + \frac{r}{2}\right)\right)^3 r^3 \, dr \\
 &\quad \left. - \frac{K}{6} \int \exp(-2\beta r^2) \left(1 - \Phi(\bar{R}) \left(1 + \frac{r}{2}\right)\right)^2 r^3 \, dr \right] d\bar{R} = \\
 &= -2\pi \frac{P_{2HF}(\bar{R}, \bar{R})}{\beta^3} \left(2\beta \int \exp(-t^2) \left(1 - \Phi(\bar{R}) \left(1 + \frac{t}{2\beta}\right)\right) t \, dt \right. \\
 &\quad - \frac{\beta}{2} \int \exp(-t^2) \left(1 - \Phi(\bar{R}) \left(1 + \frac{t}{\beta\sqrt{8}}\right)\right)^2 t^2 \, dt \\
 &\quad + \frac{K}{3\beta} \int \exp(-t^2) \left(1 - \Phi(\bar{R}) \left(1 + \frac{t}{2\beta}\right)\right)^3 t^3 \, dt \\
 &\quad \left. - \frac{K}{24\beta} \int \exp(-t^2) \left(1 - \Phi(\bar{R}) \left(1 + \frac{t}{\beta\sqrt{8}}\right)\right)^2 t^3 \, dt \right) d\bar{R} \\
 &= -2\pi \int \frac{P_{2HF}(\bar{R}, \bar{R})}{\beta^3} G(\beta, K) d\bar{R}
 \end{aligned}$$

Para obtener $G(\beta, K)$ integramos en t , y desarrollando la integral en :

$$G(\beta, K) = A - B + C - D$$

tal que

$$A = \beta - \Phi(\bar{r})\beta - \Phi(\bar{r}) \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

$$B = \frac{\beta}{4} - \Phi(\bar{r})\frac{\beta}{2} - \frac{\Phi(\bar{r})\sqrt{\pi}}{4} + \frac{\Phi(\bar{r})^2}{32} + \frac{\Phi(\bar{r})^2\sqrt{\pi}}{4} + \frac{\Phi(\bar{r})^2\beta}{4}$$

$$C = \frac{K}{6\beta} - \frac{\Phi(\bar{r})K}{6\beta} - \frac{\Phi(\bar{r})K\sqrt{\pi}}{16\beta^2}$$

$$D = \frac{K}{48\beta} - \frac{\Phi(\bar{r})K}{24\beta} - \frac{\Phi(\bar{r})K\sqrt{\pi}}{32\sqrt{8}\beta^2} + \frac{\Phi(\bar{r})^2K}{48\beta} + \frac{\Phi(\bar{r})^2K}{192\beta^3} + \frac{\Phi(\bar{r})^2K\sqrt{\pi}}{32\sqrt{8}\beta^2}$$

con lo que

$$G(\beta, K) = \beta - \Phi(\bar{r})\left(\beta + \frac{\sqrt{\pi}}{4}\right) - \frac{\beta}{4} + \Phi(\bar{r})\left(\frac{\beta}{2} + \frac{\sqrt{\pi}}{4\sqrt{8}}\right) - \Phi(\bar{r})^2\left(\frac{1}{32\beta} + \frac{\sqrt{\pi}}{4\sqrt{8}} + \frac{\beta}{4}\right) + \frac{K}{6\beta} - \Phi(\bar{r})\left(\frac{K}{6\beta} + \frac{\sqrt{\pi}K}{16\beta^2}\right) - \frac{K}{48\beta} + \Phi(\bar{r})\left(\frac{K}{24\beta} + \frac{\sqrt{\pi}K}{32\sqrt{8}\beta^2}\right) - \Phi(\bar{r})^2\left(\frac{K}{48\beta} + \frac{K}{192\beta^3} + \frac{\sqrt{\pi}K}{32\sqrt{8}\beta^2}\right)$$

y considerando el expresión de $\Phi(\bar{r}) = \frac{\sqrt{\pi}\beta}{1 + \sqrt{\pi}\beta}$

llegamos a

$$\begin{aligned}
 G(\beta, K) = & \left\{ \frac{\frac{3}{4} - \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4} - \frac{\sqrt{\pi}}{4\sqrt{8}} \right) \sqrt{\pi} - \frac{\pi}{32}}{\pi \beta} \right. \\
 & + \frac{\left(\frac{3\sqrt{\pi}}{2} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4} - \frac{\sqrt{\pi}}{4\sqrt{8}} \right) \pi - \frac{\pi\sqrt{\pi}}{4\sqrt{8}} \right)}{\pi} + \frac{\left(\frac{3\pi}{4} - \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4} \right) \beta}{\pi} \\
 & + \frac{\left(\frac{72\sqrt{\pi}}{48} - \frac{3\sqrt{\pi}}{24} - \left(\frac{\sqrt{\pi}}{16} - \frac{\sqrt{\pi}}{32\sqrt{8}} \right) \pi - \frac{\pi\sqrt{\pi}}{32\sqrt{8}} \right) K}{\pi \beta^3} \\
 & + \left. \frac{\left(\frac{7}{48} - \left(\frac{\sqrt{\pi}}{16} - \frac{\sqrt{\pi}}{32\sqrt{8}} \right) - \frac{\pi}{192} \right) K}{\pi \beta^3} + \frac{\left(\frac{7\pi}{48} - \frac{3\pi}{24} - \frac{\pi}{48} \right) K}{\pi \beta} \right\} / \\
 & \left\{ 1 + \frac{2\sqrt{\pi}}{\pi \beta} + \frac{1}{\pi \beta^2} \right\} =
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G(\beta, W) = & \left\{ 0.0458708/\beta + 0.1210761 - 0.0167468 W \right. \\
 & \left. - 0.0102396 W/\beta^2 \right\} / \\
 & \left\{ 1 + 1.1283792/\beta + 0.3183099/\beta^2 \right\}
 \end{aligned}$$

siendo $W = K/$



DESARROLLOS EN LA ECUACION DE COLLE Y SALVETTI

Pag. B-7

(El coeficiente que multiplica a W/β^2 valdría 0.0050313 si no se considerase el término $\pi/192$).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

APPENDIX C

MATRIZ DE DENSIDAD DE SEGUNDO ORDEN Y SU LAPLACIANO

C.1 MATRIZ DE DENSIDAD DE SEGUNDO ORDEN PARA FUNCIONES DE ONDA MONODETERMINANTES.

Según McWeeny, [123], la matriz de densidad de segundo orden, $P_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2; \bar{r}_1', \bar{r}_2')$, para una función monodeterminantal se puede escribir en función de la de primer orden:

$$\begin{aligned}
 P_2(1,2;1',2') = & \frac{1}{2} \left(\begin{aligned} & c\alpha \quad o\alpha \quad c\alpha \quad o\alpha \\ & (P(1,1') + P(1,1'))(P(2,2') + P(2,2')) \\ & - (P(1,2') + P(2,1'))(P(2,1') + P(2,1')) \\ & + (P(1,1') + P(1,1'))(P(2,2') + P(2,2')) \\ & + (P(1,1') + P(1,1'))(P(2,2') + P(2,2')) \\ & + (P(1,1') + P(1,1'))(P(2,2') + P(2,2')) \\ & - (P(1,2') + P(2,1'))(P(2,1') + P(2,1')) \end{aligned} \right)
 \end{aligned}$$

siendo $P(i,j')$ la matriz de densidad de primer orden definida en r_i, r_j , por los orbitales cerrados alfa ($c\alpha$), abiertos alfa ($o\alpha$), cerrados beta ($c\beta$) y abiertos beta ($o\beta$):

$$P(i, j') = \sum_{k \in \mathfrak{B}} \phi_k^*(i) \phi_k(j)$$

con lo que :

$$\begin{aligned}
 P(1, 2; 1', 2') &= \frac{1}{2} [P(1, 1') + P(1, 1') + P(1, 1') + P(1, 1')] \\
 &\quad [P(2, 2') + P(2, 2') + P(2, 2') + P(2, 2')] \\
 &\quad - P(1, 2') [P(2, 1') + P(2, 1')] - P(1, 2') [P(2, 1') + P(2, 1')] \\
 &\quad - P(1, 2') [P(2, 1') + P(2, 1')] - P(1, 2') [P(2, 1') + P(2, 1')]
 \end{aligned}$$

Que para $r_1 = r_2 = R$ quedaría

$$P(R, R) = \frac{1}{2} [P(R) + P(R)] [P(R) + P(R)]$$

C.2 VALOR DEL LAPLACIANO EN r DE $P_2(r_1, r_2; r_1', r_2')$

Recordemos que

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r} \left(\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2 - 2 \bar{\nabla}_{r_1} \bar{\nabla}_{r_2} \right)$$

Operando con la expresión anterior de la matriz densidad de segundo orden nos queda:

$$\left\{ \nabla_r^2 P_2(1, 2; 1', 2') \right\}_{r_1=r_2} = [P(R) + P(R)] \left\{ \sum_i \phi_i(R) \nabla^2 \phi_i(R) \right\}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_i^{o\beta} \phi_i(R) \nabla^2 \phi_i(R) + 2 \sum_i^{c\alpha} (\nabla \phi_i)^2 + 2 \sum_i^{o\alpha} (\bar{\nabla} \phi_i)^2 + \sum_i^{c\beta} (\bar{\nabla} \phi_i)^2 + \\
& + \sum_i^o (\bar{\nabla} \phi_i)^2 \} \\
& + [P(R) + P(R)] \{ \sum_i^{c\alpha} \phi_i(R) \nabla^2 \phi_i(R) + \sum_i^{o\alpha} \phi_i(R) \nabla^2 \phi_i(R) \\
& + \sum_i^{c\alpha} (\bar{\nabla} \phi_i)^2 + \sum_i^{o\alpha} (\bar{\nabla} \phi_i)^2 + 2 \sum_i^{c\beta} (\bar{\nabla} \phi_i)^2 + 2 \sum_i^{o\beta} (\bar{\nabla} \phi_i)^2 \} \\
& - 2 \{ \sum_i^{c\alpha} \phi_i(R) \bar{\nabla} \phi_i(R) + \sum_i^{c\beta} \phi_i(R) \bar{\nabla} \phi_i(R) + \sum_i^{o\alpha} \phi_i(R) \bar{\nabla} \phi_i(R) + \sum_i^{o\beta} \phi_i(R) \bar{\nabla} \phi_i(R) \}^2
\end{aligned}$$



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

APENDICE D

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS

```

C*****
C*****
C
C          PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA
C
C          ENERGIA DE CORRELACION
C
C*****
C*****
C
C      Itipo :
C          0      -      Sistema esf'rico
C          1      -      ' ' dist'omico homonuclear
C          2      -      ' ' dist'omico heteronuclear
C          3      -      ' ' ...
C
C
C      INTEGR\ITIPO          0          1 y 2          3
C      -----
C      0 |          Eje          Plano
C      |
C      1 |          Plano          Espacio (pi/4)
C      |
C      2 |          Espacio (pi/4)          ' ' (
C      |
C      |
C
C
C      ITIPO |          r11          r12          r13
C      -----|-----
C      0 |          Zonas de R en que se integra
C      |
C      1 |          Radio          Z posterior
C      |          al '%ultimo '%atomo
C
    
```

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS Pas. D-

```

C          2          1          Radio          Z previo al          Z posterior
C          1          1          primer '%atomo          al '%ultimo
'%atomo
C
C
C*****
C*****
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      CHARACTER*80 T1
      DIMENSION KA(70),COF(200),EC12(200),EC22(200),EC32(200),ECMB(4
* ,EC11(200),EC21(200),EC31(200),OCRA(20),OCRB(20),OCRC(20)
      PARAMETER (PI = 3.141592653589793238D0)
      COMMON AXA,AYA,AZA,NFB,PTT,OCR,CXA(200),CYA(200),CZA(200),
* EC1(200),EC2(200),EC3,EC4,EC5,NMOC,OCRN(20),C1(200,20),
* IT(200),ALF(200),CC1(200,200),Q1,Q2,NQ1,NQ2,QIN1,QIN2
* ,EC6,EC6P,EC6N,EC7(4),EC8,EC8T
      COMMON C2(200,10),CC2(200,200),EC6T
      COMMON/COORD/ITIPD,INTGR,IPRINT,R11,R12,R13,CONST
      1,LINR,LINP,LINS,LFNR,LFNP,LFNS
      COMMON/COORDS/R1(40),PR1(40),R2(40),PR2(40),R3(40),PR3(40)
      1,TE(40),PTE(40),FI(40),PFI(40)
      1,Z1(40),PZ1(40),Z2(40),PZ2(40),Z3(40),PZ3(40)
C
C 500 READ(5,199,END = 1000). T1
      READ(5,*) NFB,NFB,NMOC,NMOC,R11,R12,R13,INTGR,IPRINT,ITIPD
      READ(5,*) (CXA(L),CYA(L),CZA(L),L = 1,NFB)
      READ(5,*) (IT(L),ALF(L),COF(L),L = 1,NFB)
      READ(5,*) (KA(L),L = 1,NFC)
      READ(5,*) ((CC1(I,J),I = 1,NFC),J = 1,NMOC)
      IF (NMOC.EQ.1) READ(5,*)((CC2(I,J),I = 1,NFC),J = 1,NMOC)
      READ(5,*) Q1,Q2,NQ1,NQ2,QIN1,QIN2
C
      WRITE(6,299) T1
      WRITE(6,201) NFB,NFB,NMOC,NMOC,R11,R12,R13,INTGR,IPRINT
      1,ITIPD
      WRITE(6,202)
      WRITE(6,102) (CXA(L),CYA(L),CZA(L),L = 1,NFB)
      WRITE (6,208)
      WRITE(6,103) (IT(L),ALF(L),COF(L),L = 1,NFB)
      WRITE (6,212)
      WRITE(6,104) (KA(L),L = 1,NFC)
      WRITE(6,209)
      DO 13 J = 1,NMOC
13 WRITE(6,203) J,(CC1(I,J),I = 1,NFC)
      IF(NMOC.EQ.1) WRITE(6,203)(J,(CC2(I,J),I = 1,NFC),J = 1,nmoo
      WRITE(6,207) NQ1,Q1,QIN1,NQ2,Q2,QIN2
C
      GOTO (19,14,16),ITIPD + 1
14 ZMIT = CZA(NFB) - CZA(1)
      DO 15 L = 1,NFB
15 CZA(L) = CZA(L) - ZMIT
      GOTO 19
16 DO 12 L = 1,NFB

```

```

12  CZA(L) = CZA(L) + R12
19  CONTINUE
C
    MT = NMOC+NM00
    OCR1 = 0.D0
    DO 80 I = 1,NQ1
80  EC11(I) = 0.D0
    DO 81 I = 1,NQ2
81  EC12(I) = 0.D0
    DO 82 I = 1,MT
82  OCRA(I) = 0.D0
    EC13 = 0.D0
    EC14 = 0.D0
    EC15 = 0.D0
    ECLSD = 0.D0
    ECLSDt = 0.D0
    ECLSDP = 0.D0
    ECLSDN = 0.D0
    ECLSDv = 0.d0
    ECLSDvt = 0.D0
    DO 83 I = 1,4
83  ECMB(I) = 0.D0
C
    KO = 1
    DO 1 L = 1,NFC
    KK = KA(L)+KO-1
    DO 2 J = 1,NMOC
    DO 2 I = KO,KK
2  C1(I,J) = CC1(L,J)*COF(I)
    IF(NM00,EQ,0) GOTO 1
    DO 5 J = 1,NM00
    DO 5 I = KO,KK
5  C2(I,J) = CC2(L,J)*COF(I)
1  KO = KO+KA(L)
    DO 10 I = 1,NFB
    DO 10 J = 1,NFB
    CC1(I,J) = 0.0D0
    CC2(I,J) = 0.0D0
    IF(NM00,EQ,0) GOTO 6
    DO 11 J2 = 1,NM00
11  CC2(I,J) = CC2(I,J)+C2(I,J2)*C2(J,J2)
6  DO 10 J1 = 1,NMOC
10  CC1(I,J) = CC1(I,J)+C1(I,J1)*C1(J,J1)
C
    CALL COORDE
C
    DO 4 L = LINR,LFNR
    DO 4 M = LINP,LFNP
    DO 4 M1 = LINS,LFNS
C
    IF (ITIPO.GT,0) GOTO 23
    IF (R11,EQ,0,D0) GOTO 68
    AXA = R1(L)*DSIN(TE(M))*DCOS(FI(M1))

```

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS

Pag. II

```

    AYA = R1(L)*DSIN(TE(M))*DSIN(FI(M1))
    AZA = R1(L)*DCOS(TE(M))
    PTT = PTE(M)*PFI(M1)*PR1(L)
    GO TO 24
23  IF (Z1(M).EQ.0.D0) GOTO 68
    AXA = R1(L)*DCOS(TE(M1))
    AYA = R1(L)*DSIN(TE(M1))
    AZA = Z1(M)
    PTT = PR1(L)*PTE(M1)*PZ1(M)
24  IF (NM00.EQ.0) CALL CORCLO
    IF (NM00.EQ.1) CALL CORCPN
    OCR1 = OCR1 + OCR
    DO 41 I = 1,NQ1
41  EC11(I) = EC11(I) + EC1(I)
    DO 7 I = 1,NQ2
7   EC12(I) = EC12(I) + EC2(I)
    DO 61 I = 1,MT
61  OCRA(I) = OCRA(I)+OCRN(I)
    EC13 = EC13 +EC3
    EC14 = EC14 +EC4
    EC15 = EC15 +EC5
    ECLSD = ECLSD+EC6
    ECLSDP = ECLSDP+EC6P
    ECLSDN = ECLSDN+EC6N
    ECLSDv = ECLSDv+EC8
    ECLSDt = ECLSDt+EC6t
    ECLSDvt = ECLSDvt+EC8t
    DO 72 I = 1,4
72  ECMB(I) = ECMB(I)+EC7(I)
68  IF (ITIPO.GT.0) GOTO 25
    IF (R12.EQ.0.D0) GOTO 69
    AXA = R2(L)*DSIN(TE(M))*DCOS(FI(M1))
    AYA = R2(L)*DSIN(TE(M))*DSIN(FI(M1))
    AZA = R2(L)*DCOS(TE(M))
    PTT = PTE(M)*PFI(M1)*PR2(L)
    GO TO 26
25  AXA = R1(L)*DCOS(TE(M1))
    AYA = R1(L)*DSIN(TE(M1))
    AZA = Z2(M)
    PTT = PR1(L)*PTE(M1)*PZ2(M)
26  IF (NM00.EQ.0) CALL CORCLO
    IF (NM00.EQ.1) CALL CORCPN
    OCR1 = OCR1+OCR
    DO 42 I = 1,NQ1
42  EC11(I) = EC11(I) + EC1(I)
    DO 8 I = 1,NQ2
8   EC12(I) = EC12(I) + EC2(I)
    DO 62 I = 1,MT
62  OCRA(I) = OCRA(I)+OCRN(I)
    EC13 = EC13 +EC3
    EC14 = EC14 +EC4
    EC15 = EC15 +EC5
    ECLSD = ECLSD+EC6

```

```

ECLSDP = ECLSDP+EC6P
ECLSDN = ECLSDN+EC6N
ECLSDv = ECLSDv+EC8
ECLSDt = ECLSDt+EC6t
ECLSDvt = ECLSDvt+EC8t
DO 73 I = 1,4
73 ECMB(I) = ECMB(I)+EC7(I)
69 IF (ITIPO.GT.0) GOTO 27
IF (R13.EQ.0.DO) GOTO 30
AXA = R3(L)*DSIN(TE(M))*DCOS(FI(M1))
AYA = R3(L)*DSIN(TE(M))*DSIN(FI(M1))
AZA = R3(L)*DCOS(TE(M))
PTT = PTE(M)*PFI(M1)*PR3(L)
GO TO 28
27 AXA = R1(L)*DCOS(TE(M1))
AYA = R1(L)*DSIN(TE(M1))
AZA = Z3(M)
PTT = PR1(L)*PTE(M1)*PZ3(M)
28 IF (NMOD.EQ.0) CALL CORCLO
IF (NMOD.EQ.1) CALL CORDFN
OCR1 = OCR1+OCR
DO 43 I = 1,NQ1
43 EC11(I) = EC11(I) + EC1(I)
DO 9 I = 1,NQ2
9 EC12(I) = EC12(I) + EC2(I)
DO 63 I = 1,MT
63 OCRa(I) = OCRa(I)+OCRN(I)
EC13 = EC13 +EC3
EC14 = EC14 +EC4
EC15 = EC15 +EC5
ECLSD = ECLSD+EC6
ECLSDP = ECLSDP+EC6P
ECLSDN = ECLSDN+EC6N
ECLSDv = ECLSDv+EC8
ECLSDt = ECLSDt+EC6t
ECLSDvt = ECLSDvt+EC8t
DO 74 I = 1,4
74 ECMB(I) = ECMB(I)+EC7(I)
30 IF (IPRINT.LT.1) GOTO 4
WRITE(6,211) L,M,OCR1
WRITE(6,221)
IF (IPRINT.LT.2) GOTO 4
DO 65 I = 1,NQ1
65 WRITE(6,211) L,M,EC11(I)
WRITE(6,221)
DO 66 I = 1,NQ2
66 WRITE(6,211) L,M,EC12(I)
WRITE(6,221)
WRITE(6,211) L,M,EC13
WRITE(6,221)
WRITE(6,211) L,M,EC14
WRITE(6,221)
WRITE(6,211) L,M,EC15

```

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

```

4 CONTINUE
  WRITE (6,230)
  OCR = OCR1+OCR2+OCR3
  OCR = CONST*OCR
  WRITE(6,220) OCR
  WRITE(6,221)
  Q = Q1
  DO 44 I = 1,NQ1
    Q = Q+QIN1
    ECT1 = CONST*EC11(I)
44 WRITE(6,231) ECT1,Q
    WRITE(6,221)
    Q = Q2
    DO 52 I = 1,NQ2
      Q = Q+QIN2
      ECT2 = CONST*EC12(I)
52 WRITE(6,233) ECT2,Q
      WRITE(6,221)
      ECT3 = CONST*EC13
      ECT4 = CONST*EC14
      ECT5 = CONST*EC15
      ECLSD = ECLSD*CONST
      ECLSDP = ECLSDP*CONST
      ECLSDN = ECLSDN*CONST
      ECLSDv = ECLSDv*CONST
      ECLSDt = ECLSDt*CONST
      ECLSDvt = ECLSDvt*CONST
      DO 75 I = 1,4
75 ECMB(I) = ECMB(I)*CONST
      WRITE(6,221)
      WRITE(6,234) ECT3
      WRITE(6,221)
      WRITE(6,235) ECT4
      WRITE(6,221)
      WRITE(6,236) ECT5
      WRITE(6,221)
      DO 64 I = 1,MT
        OCRT = CONST*OCRA(I)
64 WRITE(6,237) I,OCRT
        WRITE(6,221)
        WRITE(6,245) ECLSD
        WRITE(6,221)
        WRITE(6,345) ECLSDt
        WRITE(6,221)
        WRITE(6,246) ECLSDP
        WRITE(6,221)
        WRITE(6,247) ECLSDN
        WRITE(6,221)
        WRITE(6,259) ECLSDv
        WRITE(6,221)
        WRITE(6,359) ECLSDvt
        WRITE(6,221)
        WRITE(6,255) ECMB(1)

```

```

WRITE(6,221)
  WRITE(6,256) ECMB(2)
WRITE(6,221)
  WRITE(6,257) ECMB(3)
WRITE(6,221)
  WRITE(6,258) ECMB(4)
GO TO 500
1000 stop
C
199 FORMAT(A80)
101 FORMAT(8F10.8)
102 FORMAT(3F20.10)
103 FORMAT(I2,2F20.10)
104 FORMAT(15I5)
299 FORMAT(1H1,/, ' CALCULO DE LA ENERGIA DE CORRELACION DEL',A80,/
201 FORMAT(14H FUNC. CONTR.,I5,/,12H FUNC. BASE,I5,/,
-20H ORBT. MOLEC. CERR.,I5,/,21H ORBT. MOLEC. ABIER.,I5,/,
-35H DISTANCIAS A LAS QUE SE INTEGRA : ,
-F12.8,5X,F12.8,5X,F12.8,/,19HTIPO DE INTEGRAL : ,I5,5X
-,11H ESCRIBE : ,I5,5X,' ESFERICA <0> - CILINDRICA <1> :',I3)
202 FORMAT(/,15H COORDENADAS :,/ )
203 FORMAT(1H ,i3,/,5(8(2X,F12.9),/))
207 FORMAT(1H ,13H SE CALCULAN,3X,I5,3X,23HVALORES DE Q1
- DESDE ,3X,F10.5
-,3X,20H CON INCREMENTOS DE ,3X,F5.3,/,
-4H Y ,3X,I5,3X,21HVALORES DE Q2, DESDE ,3X,F10.5,3X,
-20H CON INCREMENTOS DE ,3X,F5.3)
208 FORMAT(/,' base: tipo exponentes
coeficientes',/)
209 FORMAT(/,' coeficientes moleculares :',/)
210 FORMAT(1H ,8F10.8)
211 FORMAT(14H EN EL PUNTO ,2(I5),3(5X,F10.8))
212 FORMAT (' numero de gaussianas contraidas:',/)
214 FORMAT(27H1 CALCULOS REALIZADOS CON ,I5,22H PUNTOS PARA
-EL RADIO,/)
215 FORMAT(1H0,/,27H CALCULOS REALIZADOS CON ,I5,30H PUNTOS
- PARA EL ANGULO TETA )
216 FORMAT(1H0,/,27H CALCULOS REALIZADOS CON ,I5,28H PUNTOS
- PARA EL ANGULO FI )
220 FORMAT(30H1 LA DENSIDAD ELECTRONICA ES = ,6X,F12.8)
221 FORMAT(/,/)
230 FORMAT(///,///)
231 FORMAT(49H LA ENERGIA DE CORRELACION COLLE Y SALVETTI ES =,6X
-F12.8,10X,4HQ = ,F6.3)
233 FORMAT(40H LA ENERGIA DE CORRELACION GENERAL ES =,6X,F12.8,
-10X,4HQ = ,F6.3)
234 FORMAT(42H LA ENERGIA DE CORRELACION DE GOMBAS ES =,6X,F12.8,
235 FORMAT(48H LA ENERGIA DE CORRELACION DE LIE-CLEMENTI ES =,6X,
-F12.8,/)
236 FORMAT(44H LA ENERGIA DE CORRELACION DE C.G.K./2 ES
1=,6X,F12.8,/)
237 FORMAT(9H ORBITAL,10X,24H DENSIDAD NATURAL MEDIA,/,
-I6,20X,F12.8,/)

```

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS Pas. D-

```

245 FORMAT(/,' LA ENERGIA DE CORRELACION DE STOLL (LSD) ES =',
          16X,F12.8,/)
345 FORMAT(/,' LA ENERGIA DE CORRELACION DE STOLL (si total)
          1 (LSD) ES =',6X,F12.8,/)
246 FORMAT(/,' LA ENERGIA DE CORRELACION DE STOLL (LSD ROPOS) ES =
          1,6X,F12.8,/)
247 FORMAT(/,' LA ENERGIA DE CORRELACION DE STOLL (LSD RONEG) ES =
          1,6X,F12.8,/)
255 FORMAT(/,' LA ENERGIA DE CORRELACION DE MA Y BRUECNER (GB) ES =
          1,6X,F12.8,/)
256 FORMAT(/,' LA ENERGIA DE CORRELACION DE MA Y BRUECNER (DELTA E
          1 ES =',6X,F12.8,/)
257 FORMAT(/,' LA ENERGIA DE CORRELACION DE MA Y BRUECNER (E2) ES =
          1,6X,F12.8,/)
258 FORMAT(/,' LA ENERGIA DE CORRELACION DE MA Y BRUECNER (IE2) ES
          1=' ,6X,F12.8,/)
259 FORMAT(/,' LA ENERGIA DE CORRELACION DE Vosko (LSD) ES =',
          16X,F12.8,/)
359 FORMAT(/,' LA ENERGIA DE CORRELACION DE Vosko (OSIC)
          1 ES =',6X,F12.8,/)
END
C*****
C
C          SUBROUTINA PARA OBTENER LOS PUNTOS DE
C
C          INTEGRACION (Metodo Gauss-Legendre)
C
C*****
C          SUBROUTINE COORDE
C          IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C          DIMENSION X(40),PX(40)
C          PARAMETER (PI = 3.141592653589793238D0)
C          COMMON AXA,AYA,AZA,NFB,PTT,OCR,CXA(200),CYA(200),CZA(200),
C          *EC1(200),EC2(200),EC3,EC4,EC5,NMOC,OCRN(20),C1(200,20),
C          *IT(200),ALF(200),CC1(200,200),Q1,Q2,NQ1,NQ2,QIN1,QIN2
C          *,EC6,EC6P,EC6N,EC7(4),EC8,EC8T
C          COMMON C2(200,10),CC2(200,200),EC6T
C          COMMON/COORD/ITIPO,INTGR,IPRINT,R11,R12,R13,CONST
C          *,LINR,LINP,LINS,LFNR,LFNP,LFNS
C          COMMON/COORDES/R1(40),PR1(40),R2(40),PR2(40),R3(40),PR3(40)
C          *,TE(40),PTE(40),FI(40),PFI(40)
C          *,Z1(40),PZ1(40),Z2(40),PZ2(40),Z3(40),PZ3(40)
C
C          GOTO (100,200,300) ITIPO+1
100  READ(5,*) N
      READ(5,1000) (X(L),PX(L),L = 1,N)
      WRITE(6,2101) N
      IF (IPRINT.LT.1) GOTO 110
      WRITE(6,2010) (X(L),PX(L),L = 1,N)
110  LINR = 1
      LFNR = N
      DO 111 L = LINR,LFNR

```

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS

Pag. D



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

```

R1(L) = R11/2.d0*(1+X(L))
PR1(L) = R11/2.d0*PX(L)*R1(L)*R1(L)
R2(L) = R11+((R12-R11)/2.d0)*(1+X(L))
PR2(L) = ((R12-R11)/2.d0)*PX(L)*R2(L)*R2(L)
R3(L) = R12+((R13-R12)/2.D0)*(1+X(L))
PR3(L) = ((R13-R12)/2.D0)*PX(L)*R3(L)*R3(L)
111  CONTINUE
      IF (INTGR.GT.0) GOTO 112
      LINP = 1
      LFNP = 1
      LINS = 1
      LFNS = 1
      TE(1) = 0.D0
      FI(1) = 0.D0
      PTE(1) = 1.D0
      PFI(1) = 1.D0
      CONST = 4.d0*PI
      GO TO 120
112  READ(5,*) N
      IF (N.EQ.LFNR) GOTO 113
      READ(5,1000) (X(L),PX(L),L = 1,N)
      WRITE(6,2102) N
      IF (IPRINT.LT.1) GOTO 113
      WRITE(6,2010) (X(L),PX(L),L = 1,N)
113  LINP = 1
      LFNP = N
      DO 114 L = LINP,LFNP
      TE(L) = (PI/4.D0)*(1+X(L))
      PTE(L) = (PI/4.D0)*PX(L)*DSIN(TE(L))
114  CONTINUE
      IF (INTGR.GT.1) GO TO 115
      LINS = 1
      LFNS = 1
      FI(1) = 0
      PFI(1) = 1
      CONST = 4.d0*PI
      GO TO 120
115  READ(5,*) N
      IF (N.EQ.LFNP) GOTO 116
      READ(5,1000) (X(L),PX(L),L = 1,N)
      WRITE(6,2103) N
      IF (IPRINT.LT.1) GOTO 116
      WRITE(6,2010) (X(L),PX(L),L = 1,N)
116  LINS = 1
      LFNS = N
      DO 117 L = LINS,LFNS
      FI(L) = (PI/4.D0)*(1+X(L))
117  PFI(L) = (PI/4.D0)*PX(L)
      CONST = 8.D0
120  CONTINUE
      RETURN
200  READ(5,*) N
      READ(5,1000) (X(L),PX(L),L = 1,N)

```



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

```

WRITE(6,2101) N
IF (IPRINT.LT.1) GOTO 210
WRITE(6,2010) (X(L),PX(L),L = 1,N)
210  LINR = 1
     LFNR = N
     LINP = 1
     LFNP = N
     R11 = R11/2.DO
     R12 = R12/2.DO
     BSA = (CZA(NFB)-CZA(1))/4.DO
     DO 211 L = LINR,LFNR
     R1(L) = R11*(1.DO+X(L))
     PR1(L) = R11*PX(L)*R1(L)
     Z1(L) = 0.d0
     PZ1(L) = 1.d0
     Z2(L) = BSA*(1.d0+X(L))
     PZ2(L) = BSA*PX(L)
     Z3(L) = R12*(1+X(L))+CZA(NFB)
     PZ3(L) = R12*PX(L)
211  CONTINUE
     IF (INTGR.GT.0) GOTO 212
     LINS = 1
     LFNS = 1
     TE(1) = 0.d0
     PTE(1) = 1.d0
     CONST = 4.DO*PI
     GOTO 220
212  READ(5,*) N
     IF (N.EQ.LFNR) GOTO 213
     READ(5,1000) (X(L),PX(L),L = 1,N)
     WRITE(6,2102) N
     IF (IPRINT.LT.1) GOTO 213
     WRITE(6,2010) (X(L),PX(L),L = 1,N)
213  LINS = 1
     LFNS = N
     DO 214 L = LINP,LFNP
     TE(L) = (PI/4.DO)*(1+X(L))
     PTE(L) = (PI/4.DO)*PX(L)
214  CONTINUE
     CONST = 8.d0
220  CONTINUE
     RETURN
300  READ(5,*) N
     READ(5,1000) (X(L),PX(L),L = 1,N)
     WRITE(6,2101) N
     IF (IPRINT.LT.1) GOTO 310
     WRITE(6,2010) (X(L),PX(L),L = 1,N)
310  LINR = 1
     LFNR = N
     LINP = 1
     LFNP = N
     R11 = R11/2.DO
     R12 = R12/2.DO

```

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS Pag. D-1
11

```

BSA = (CZA(NFB)-CZA(1))/2.DO
BAA = (CZA(NFB)+CZA(1))/2.DO
DO 311 L = LINR,LFNR
R1(L) = R11*(1.DO+X(L))
PR1(L) = R11*PX(L)*R1(L)
Z1(L) = R12*(1.DO+X(L))
PZ1(L) = R12*PX(L)
Z2(L) = BSA*X(L)+BAA
PZ2(L) = BSA*PX(L)
Z3(L) = R13*(1.DO+X(L))+CZA(NFB)
PZ3(L) = R13*PX(L)
311 CONTINUE
IF (INTGR.GT.0) GOTO 312
LINS = 1
LFNS = 1
TE(1) = 0.DO
PTE(1) = 1.DO
CONST = 2.DO*PI
GOTO 320
312 READ(5,*) N
WRITE(6,2102) N
IF (N.EQ.LFNR) GOTO 313
READ(5,1000) (X(L),PX(L),L = 1,N)
IF (IPRINT.LT.1) GOTO 313
WRITE(6,2010) (X(L),PX(L),L = 1,N)
313 LINS = 1
LFNS = N
DO 315 L = LINS,LFNS
TE(L) = (PI/4.DO)*(1+X(L))
PTE(L) = (PI/4.DO)*PX(L)
315 CONTINUE
CONST = 4.DO
320 CONTINUE
RETURN
1000 FORMAT(8F10.8)
2010 FORMAT(1H ,8F10.8)
2101 FORMAT(27H1 CALCULOS REALIZADOS CON ,I5,22H PUNTOS PARA
-EL RADIO,/)
2102 FORMAT(1H0,/,27H CALCULOS REALIZADOS CON ,I5,30H PUNTOS
- PARA EL ANGULO TETA )
2103 FORMAT(1H0,/,27H CALCULOS REALIZADOS CON ,I5,28H PUNTOS
- PARA EL ANGULO FI )
end
C*****
C
C SUBROUTINA PARA EL CALCULO NUMERICO DE
C LAS DIVERSAS ENERGIAS DE CORRELACION
C PARA SISTEMAS CAPA CERRADA .
C
C*****
SUBROUTINE CORCLO

```

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS

Pag. D-4
42

Universitat d'Alacant

```

      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      DIMENSION ANP(200),ANS(200),XX(200),X(200),Y(200),Z(200)
      COMMON AXA,AYA,AZA,NFB,PTT,OCR,CXA(200),CYA(200),CZA(200),
      *EC1(200),EC2(200),EC3,EC4,EC5,NMOC,OCRN(20),C1(200,20),
      *IT(200),ALF(200),CC(200,200),Q1,Q2,NQ1,NQ2,QIN1,QIN2
      *,EC6,EC6P,EC6N,EC7(4),ec8,ec8t
      PARAMETER (PI = 3.141592653589793238D0)

C
      DO 50 I = 1,NMOC
50      OCRN(I) = 0.D0
          DO 1 I = 1,NFB
              XA = AXA-CXA(I)
              YA = AYA-CYA(I)
              ZA = AZA-CZA(I)
              X(I) = XA
              Y(I) = YA
              Z(I) = ZA
              ITT = IT(I)
              RP1 = XA**2+YA**2+ZA**2
              RP = DSQRT(RP1)
              GOTO (12,11,11,11,31,31,31,31,31),ITT
12      VEC = (.63661978D0*ALF(I))**.75D0
              GOTO 13
11      VEC = (4.12819636D0*ALF(I)**5)**.25D0
13      XX(I) = VEC*DEXP(-ALF(I)*RP**2)
              ANP(I) = -2.D0*ALF(I)*XX(I)
              ANS(I) = (3.D0-2.D0*ALF(I)*RP1)*ANP(I)
              GOTO (1,14,15,16),ITT
14      XYZ = XA
              X(I) = 1-2*ALF(I)*XA
              Y(I) = -2*ALF(I)*YA
              Z(I) = -2*ALF(I)*ZA
              GOTO 17
15      XYZ = YA
              Y(I) = 1-2*ALF(I)*YA
              X(I) = -2*ALF(I)*XA
              Z(I) = -2*ALF(I)*ZA
              GOTO 17
16      XYZ = ZA
              Z(I) = 1-2*ALF(I)*ZA
              Y(I) = -2*ALF(I)*YA
              X(I) = -2*ALF(I)*XA
17      ANS(I) = XYZ*(ANS(I)-4*ALF(I)*XX(I))
              ANP(I) = XYZ*XX(I)
              XX(I) = ANP(I)
              GOTO 1
31      VEC = (46.3572D0*ALF(I)**7)**.25
              XX(I) = VEC*DEXP(-ALF(I)*RP1)
              GOTO (32,33,34,35,36),(ITT-4)
C
32      3z^2 - r^2 (2,0)
              XX(I) = .315392D0*XX(I)
              ANP(I) = -2.D0*XX(I)
              XYZ = 3.d0*ZA*ZA-RP1

```

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS Pag. 11

Universitat d'Alacant

```

ANS(I) = XX(I)*((4.D0*ALF(I)*ALF(I)*RP1-2.D0*ALF(I))*
1(3.D0*ZA*ZA-RP1)+4.D0*ALF(I)*(RP1-6.D0*ZA*ZA)+3.D0)
X(I) = XA*(1.D0+ALF(I)*(ZA*XA-RP1))
Y(I) = YA*(1.D0+ALF(I)*(ZA*ZA-RP1))
Z(I) = ZA*ALF(I)*(ZA*ZA-RP1)
XX(I) = XYZ*XX(I)
GOTO 1
C
X^2 - Y^2 (2,2)
35 XX(I) = .546274D0*XX(I)
ANP(I) = XX(I)
XYZ = XA*XA-YA*YA
ANS(I) = ALF(I)*XX(I)*(4.D0*ALF(I)*(XA**4-YA**4)
1-10.D0*XYZ + 4.D0*ALF(I)*ZA*ZA - 2.D0)
X(I) = 2.D0*XA*(1.D0-ALF(I)*XYZ)
Y(I) = -2.D0*YA*(1.D0+ALF(I)*XYZ)
Z(I) = -2.D0*ZA*XYZ*ALF(I)
XX(I) = XYZ*XX(I)
GOTO 1
C
XY (2,2)
36 X(I) = XA*XA*YA*YA
Y(I) = X(I)
Z(I) = XA*YA*ZA
XYZ = XA*YA
GOTO 37
34 Y(I) = XA*XA*ZA*ZA
Z(I) = Y(I)
X(I) = XA*YA*ZA
XYZ = ZA*YA
GOTO 37
33 X(I) = XA*XA*ZA*ZA
Z(I) = X(I)
Y(I) = XA*YA*ZA
XYZ = XA*ZA
37 XX(I) = 1.092548D0*XX(I)
ANP(I) = -2*ALF(I)*XX(I)
ANS(I) = ALF(I)*XYZ*XX(I)
XX(I) = XYZ*XX(I)
1 CONTINUE
RO = 0.D0
AN1 = 0.D0
AM1 = 0.D0
AL1 = 0.D0
AL2 = 0.D0
AL3 = 0.D0
DO 2 K = 1,NFB
A = CC(K,K)*XX(K)
RO = RO+A*XX(K)
AN1 = AN1+A*ANS(K)
B = CC(K,K)*ANP(K)*ANP(K)
AM1 = AM1+B*(X(K)*X(K)+Y(K)*Y(K)+Z(K)*Z(K))
C = A*ANP(K)
AL1 = AL1+C*X(K)
AL2 = AL2+C*Y(K)

```

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS

Pag. 10

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

```

2   AL3 = AL3+C*Z(K)
    NFD = NFB-1
    DO 3 K = 1,NFD
      K2 = K+1
      DO 3 K1 = K2,NFB
        A = CC(K,K1)*XX(K)
        B = CC(K,K1)*XX(K1)
        RO = RO+A*XX(K1)*2.D0
        C = CC(K,K1)*ANP(K)*ANP(K1)
        AN1 = AN1+A*ANS(K1)+B*ANS(K)
        AM1 = AM1+2*C*(X(K)*X(K1)+Y(K)*Y(K1)+Z(K)*Z(K1))
        AL1 = AL1+(A*ANP(K1)*X(K1)+B*ANP(K)*X(K))
        AL2 = AL2+(A*ANP(K1)*Y(K1)+B*ANP(K)*Y(K))
3   AL3 = AL3+(A*ANP(K1)*Z(K1)+B*ANP(K)*Z(K))
    ANABLA = 2*RO*(AN1+3*AM1)-8*(AL1**2+AL2**2+AL3**2)
    ROP = RO
    ROP3 = ROP**0.333333333d0
    RO = RO*2.D0
    W = ANABLA*RO**(-2.666666666d0)
    RO3 = RO**0.333333333d0
    OCR = RO*PTT

C
C           CORRELACION DE COLLE Y SALVETTI EQ. I
C

    Q = Q1
    DO 20 I = 1,NQ1
      Q = Q+QIN1
      BET1 = Q*RO3
      W1 = (W*2)/(Q*Q)
      DC1 = (1.D0+.173D0*W1*DEXP(-.58D0/BET1))/(1.D0+.8D0/BET1)
20  EC1(I) = -.59043d0*OCR*DC1/Q**3

C
C           CORRELACION COLLE Y SALVETTI EQ. II
C

    Q = Q2
    DO 5 I = 1,NQ2
      Q = Q+QIN2
      BET1 = Q*RO3
      W1 = (W*2)/(Q*Q)
      DC1 = (.121D0-.0167D0*W1+.0458D0/BET1-.0102D0*W1/BET1)
      1/(1.D0+1.1284D0/BET1+.3183/BET1**2)
5   EC2(I) = -Pi*OCR*DC1/Q**3

C
C           CORRELACION DE GOMBAS
C

    EC3 = (.0357*RO3)/(1.0562+RO3)+.0311*DLOG(1+2.39*RO3)
    EC3 = -EC3*OCR

C
C           CORRELACION DE C.G.K./2
C

    OCR3 = 1.D0/RO3
    IF(OCR3.GT.16.12) GOTO 23
    IF(OCR3.GT.1.128) GOTO 22

```

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS Pag. D-1

15

```

21 EC5 = (.0311+.00558/R03)*(DLOG(OCR3)-.47747)-.0062/R03-.048
    GOTO 24
22 EC5 = -.0615697+.01898* (DLOG(OCR3)-.47747)
    GOTO 24
23 EC5 = -.70605*R03+(2.71182*R0**.5)-(3.81983*R03**2)
    1-(1.31968*R03**2.5)
24 EC5 = EC5*OCR/2

```

C
C
C

CORRELACION DE LIE-CLEMENTI

```

DO 26 I = 1,NMOC
DO 26 J = 1,NFB
25 OCRN(I) = OCRN(I)+(C1(J,I)*XX(J))**2
    NFD = NFB-1
    J2 = J+1
DO 26 J1 = J2,NFB
26 OCRN(I) = OCRN(I)+C1(J1,I)*XX(J1)*C1(J,I)*XX(J)*2
    RON = 0
DO 27 I = 1,NMOC
    RON = RON+2*OCRN(I)
27 OCRN(I) = OCRN(I)*2*PTT
    RON3 = RON**0.33333333d0
    EC4 = -.02096d0*RON*PTT*(RON3/(1.2d0+RON3)
    1+DLOG(1.d0+2.39d0*RON3))

```

C
C
C

CORRELACION DE STOLL,PAVLLIDU Y PREUSS

```

ROTORS = 0.62035049d0
ROTOXP = ROTORS/11.4d0
XROP = ROTOXP/R03
ROTOXF = ROTORS/15.9D0
XROFF = ROTOXF/ROP3
C1P = 0.0333D0
C1F = 0.0203D0
EC6 = C1P*((1.D0+XROP**3)*DLOG(1.D0+1.D0/XROP)+XROP/2.D0-
1XROP**2-0.33333333d0)
EC6P = C1F*((1.D0+XROFF**3)*DLOG(1.D0+1.D0/XROFF)+XROFF/2.D0
1-XROFF**2-0.33333333D0)
EC6P = -ROP*PTT*EC6P
EC6 = -OCR*EC6 - 2.D0*EC6P
EC6N = EC6P

```

C
C
C

CORRELACION DE VOSKO, WILK Y NUSAIR

```

EC8P = ECVDS(R0,0.0310907D0,-0.10498D0,3.72744D0,
112.9352D0,6.15199D0)
EC8PF = ECVDS(ROP,0.0621814D0,-0.325D0,7.06042D0,
118.0578D0,4.73093D0)
EC8 = OCR*EC8P
EC8T = EC8 - ROP*PTT*EC8PF

```

C
C

CORRELACCION DE MA Y BRUECKNER

```

C
      EC7(1) = R0*(.0622*(DLOG(OCR3)-.47747)-.096)
      BERO = .00847D0*(OCR3**4)
      ANAC = 16.D0*(AL1*AL1+AL2*AL2+AL3*AL3)
      EC7(2) = (PTT*BERO*ANAC)/2.D0
      Y1 = .32D0
      DE7 = 1.D0-(BERO*ANAC)/(Y1*EC7(1))
      IF (DE7.GT.0.D0) GOTO 54
      EC7(3) = PTT*EC7(1)/2.D0
      GO TO 55
54    EC7(3) = (PTT*EC7(1)/(de7**Y1))/2.D0
55    EC7(4) = (PTT*EC7(1)/(DABS(de7)**Y1))/2.D0
      EC7(1) = (EC7(1)*PTT)/2.D0

```

```

C
      RETURN
      END

```

```

C*****

```

```

C
C      SUBROUTINA PARA EL CALCULO NUMERICO DE
C
C      LAS DIVERSAS ENERGIAS DE CORRELACION
C
C      PARA SISTEMAS CAPA ABIERTA DOBLETES.
C

```

```

C*****

```

```

      SUBROUTINE COROPN
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      DIMENSION ANP(200),ANS(200),XX(200),X(200),Y(200),Z(200)
      COMMON AXA,AYA,AZA,NFB,PTT,OCR,CXA(200),CYA(200),CZA(200),
      *EC1(200),EC2(200),EC3,EC4,EC5,NMOC,OCRN(20),C1(200,20),
      *IT(200),ALF(200),CC(200,200),Q1,Q2,NQ1,NQ2,QIN1,QIN2
      *,ec6,ec6p,ec6n,ec7(4),ec8,ec8t
      COMMON C2(200,10),CC2(200,200),EC6T
      PARAMETER (PI = 3.141592653589793238d0)

```

```

C
      NMOC = 1
      MT = NMOC+NMOC
      DO 50 I = 1,MT
50    OCRN(I) = 0.D0
      DO 1 I = 1,NFB
      XA = AXA-CXA(I)
      YA = AYA-CYA(I)
      ZA = AZA-CZA(I)
      X(I) = XA
      Y(I) = YA
      Z(I) = ZA
      ITT = IT(I)
      RP1 = XA**2+YA**2+ZA**2
      RP = DSQRT(RP1)
      GOTO (12,11,11,11,31,31,31,31,31),ITT
12    VEC = (.63661978D0*ALF(I))**.75D0
      GOTO 13
11    VEC = (4.12819636D0*ALF(I)**5)**.25D0

```



```

13  XX(I) = VEC*DEXP(-ALF(I)*RP**2)
    ANP(I) = -2.D0*ALF(I)*XX(I)
    ANS(I) = (3.D0-2.D0*ALF(I)*RP1)*ANP(I)
    GOTO (1,14,15,16),ITT
14  XYZ = XA
    X(I) = 1-2*ALF(I)*XA
    Y(I) = -2*ALF(I)*YA
    Z(I) = -2*ALF(I)*ZA
    GOTO 17
15  XYZ = YA
    Y(I) = 1-2*ALF(I)*YA
    X(I) = -2*ALF(I)*XA
    Z(I) = -2*ALF(I)*ZA
    GOTO 17
16  XYZ = ZA
    Z(I) = 1-2*ALF(I)*ZA
    Y(I) = -2*ALF(I)*YA
    X(I) = -2*ALF(I)*XA
17  ANS(I) = XYZ*(ANS(I)-4*ALF(I)*XX(I))
    ANP(I) = XYZ*XX(I)
    XX(I) = ANP(I)
    GOTO 1
31  VEC = (46.3572D0*ALF(I)**7)**.25
    XX(I) = VEC*DEXP(-ALF(I)*RP1)
    GOTO (32,33,34,35,36),(ITT-4)
C   3z^2 - r^2 (2,0)
32  XX(I) = .315392D0*XX(I)
    ANP(I) = -2.D0*XX(I)
    XYZ = 3.D0*ZA*ZA-RP1
    ANS(I) = XX(I)*((4.D0*ALF(I)*ALF(I)*RP1-2.D0*ALF(I))*
1(3.D0*ZA*ZA-RP1)+4.D0*ALF(I)*(RP1-6.D0*ZA*ZA)+3.D0)
    X(I) = XA*(1.D0+ALF(I)*(ZA*XA-RP1))
    Y(I) = YA*(1.D0+ALF(I)*(ZA*ZA-RP1))
    Z(I) = ZA*ALF(I)*(ZA*ZA-RP1)
    XX(I) = XYZ*XX(I)
    GOTO 1
C   x^2 - y^2 (2,2)
35  XX(I) = .546274D0*XX(I)
    ANP(I) = XX(I)
    XYZ = XA*XA-YA*YA
    ANS(I) = ALF(I)*XX(I)*(4.D0*ALF(I)*(XA**4-YA**4)
1-10.D0*XYZ + 4.D0*ALF(I)*ZA*ZA - 2.D0)
    X(I) = 2.D0*XA*(1.D0-ALF(I)*XYZ)
    Y(I) = -2.D0*YA*(1.D0+ALF(I)*XYZ)
    Z(I) = -2.D0*ZA*XYZ*ALF(I)
    XX(I) = XYZ*XX(I)
    GOTO 1
C   xy (2,2)
36  X(I) = XA*XA*YA*YA
    Y(I) = X(I)
    Z(I) = XA*YA*ZA
    XYZ = XA*YA
    GOTO 37

```



PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS

Pas. D-2

41

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

```

34  Y(I)  =  XA*XA*ZA*ZA
    Z(I)  =  Y(I)
    X(I)  =  XA*YA*ZA
    XYZ   =  ZA*YA
    GOTO  37
33  X(I)  =  XA*XA*ZA*ZA
    Z(I)  =  X(I)
    Y(I)  =  XA*YA*ZA
    XYZ   =  XA*ZA
37  XX(I) =  1.092548D0*XX(I)
    ANP(I) = -2*ALF(I)*XX(I)
    ANS(I) =  ALF(I)*XYZ*XX(I)
    XX(I)  =  XYZ*XX(I)
1   CONTINUE
    R01 = 0.D0
    R02 = 0.0D0
    A1 = 0.D0
    A2 = 0.D0
    A3 = 0.D0
    A4 = 0.D0
    A51 = 0.D0
    A52 = 0.D0
    A53 = 0.D0
    A61 = 0.D0
    A62 = 0.D0
    A63 = 0.D0
    DO 2 K = 1,NFB
    A = CC(K,K)*XX(K)
    B = CC2(K,K)*XX(K)
    C = ANP(K)*ANP(K)* (X(K)*X(K)+Y(K)*Y(K)+Z(K)*Z(K))
    R01 = R01+A*XX(K)
    R02 = R02+B*XX(K)
    A1 = A1+A*ANS(K)
    A2 = A2+CC(K,K)*C
    A3 = A3+B*ANS(K)
    A4 = A4+CC2(K,K)*C
    A51 = A51+ A*ANP(K)* X(K)
    A52 = A52+ A*ANP(K)* Y(K)
    A53 = A53+ A*ANP(K)* Z(K)
    A61 = A61+ B*ANP(K)* X(K)
    A62 = A62+ B*ANP(K)* Y(K)
2   A63 = A63+ B*ANP(K)* Z(K)
    NFD = NFB-1
    DO 3 K = 1,NFD
    K2 = K+1
    DO 3 K1 = K2,NFB
    A = CC(K,K1)*XX(K)
    B = CC(K,K1)*XX(K1)
    C = CC2(K,K1)*XX(K)
    D = CC2(K,K1)*XX(K1)
    E = ANP(K)*ANP(K1)* (X(K)*X(K1)+Y(K)*Y(K1)+Z(K)*Z(K1))
    R01 = R01+A*XX(K1)*2.D0
    R02 = R02+C*XX(K1)*2.D0

```

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS Pag. D-
49

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

```

A1 = A1+A*ANS(K1)+B*ANS(K)
A2 = A2+CC(K,K1)*E*2.D0
A3 = A3+C*ANS(K1)+D*ANS(K)
A4 = A4+CC2(K,K1)*E*2.D0
A51 = A51+( A*ANP(K1)* X(K1)+ B*ANP(K)* X(K))
A52 = A52+( A*ANP(K1)* Y(K1)+ B*ANP(K)* Y(K))
A53 = A53+( A*ANP(K1)* Z(K1)+ B*ANP(K)* Z(K))
A61 = A61+( C*ANP(K1)* X(K1)+ D*ANP(K)* X(K))
A62 = A62+( C*ANP(K1)* Y(K1)+ D*ANP(K)* Y(K))
3 A63 = A63+( C*ANP(K1)* Z(K1)+ D*ANP(K)* Z(K))
R2 = 2.D0*R01*(R01+R02)
R1 = 2.D0*R01+R02
R1P = R01+R02
R1N = R01
R1P3 = R1P**(.333333333D0)
R1N3 = R1N**(.333333333D0)
R0 = R2/R1
R13 = R1**(.33333333333333D0)
R03 = R13
ANABLA = R01*(2.D0*A1+6.D0*A2+A3+3.D0*A4) + R02*(A1+3.D0*A2+
12.D0*A4)-8.D0*(A51*A51+A52*A52+A53*A53) - 2.D0*(A61*A61+A62
1*A62+A63*A63)-8.D0*(A51*A61+A52*A62+A53*A63)
OCR = R1*PTT

C
C
C
CORRELACION COLLE Y SALVETTI EQ. I

Q = Q1
DO 20 I = 1,NQ1
Q = Q+QIN1
BET1 = Q*R13
W = ANABLA/(R2*BET1*BET1)
DC1 = (1.D0+.173D0*W*DEXP(-.58D0/BET1))/(1.D0+.8D0/BET1)
20 EC1(I) = -1.1908618D0*R0*DC1*PTT/Q**3

C
C
C
CORRELACION COLLE Y SALVETTI EQ. II

Q = Q2
DO 5 I = 1,NQ2
Q = Q+QIN2
BET3 = Q*R13
W3 = ANABLA/(BET3*BET3*R2)
DC3 = (.121D0-.0167D0*W3+.0458D0/BET3-.0102D0*W3/BET3)
1/(1.D0+1.1284D0/BET3+.3183/BET3**2)
5 EC2(I) = -2.D0*pi*R0*PTT*DC3/Q**2

C
C
C
CORRELACION DE GOMBAS

EC3 = (.0357D0*R13)/(0.0562D0+R13)+.0311D0*DLOG(1.D0+2.39D0*R1
EC3 = -EC3*OCR

C
C
C
CORRELACION CARR-GORDON-KIM/2

OCR3 = 1.D0/R13

```

```

IF (OCR3.GT.16.12) GOTO 23
IF (OCR3.GT.1.128) GOTO 22
21 EC5 = (.0311+.00558/R13)*(DLOG(OCR3)-.47747)-.0062/R13-.048
GOTO 24
22 EC5 = -.0615697+.01898* (DLOG(OCR3)-.47747)
GOTO 24
23 EC5 = -(.70605*R13)+(2.71182*R1**2.5)-(3.81983*R13**2)
1-(1.31968*R13**2.5)
24 EC5 = EC5*OCR/2.D0

```

C
C
C

CORRELACION LIE-CLEMENTI

```

DO 26 I = 1,NMOC
DO 26 J = 1,NFB
IF(I.NE.NMOC)GOTO 25
OCRN(MT) = OCRN(MT)+(C2(J,I)*XX(J))**2
25 OCRN(I) = OCRN(I)+(C1(J,I)*XX(J))**2
NFD = NFB-1
J2 = .J+1
DO 26 J1 = J2,NFB
IF(I.NE.NMOC)GOTO 26
OCRN(MT) = OCRN(MT)+C2(J1,I)*XX(J1)*C2(J,I)*XX(J)**2.D0
26 OCRN(I) = OCRN(I)+C1(J1,I)*XX(J1)*C1(J,I)*XX(J)**2.D0
RON = 0.D0
DO 27 I = 1,NMOC
RON = RON+2.D0*OCRN(I)
27 OCRN(I) = OCRN(I)*2.D0*PTT
RON = RON+OCRN(MT)*DEXP(-.5D0)
OCRN(MT) = OCRN(MT)*PTT
RON3 = RON**(1.D0/3.D0)
EC4 = -.02096D0*RON*PTT*(RON3/(1.2D0+RON3)+
1DLOG(1.D0+2.39D0*RON3))

```

C
C
C

CORRELACION DE STOLL,PAVLIDOU Y PREUS

```

RSTOR0 = 0.62035049D0
XR1F = RSTOR0/(11.4D0*R03)
XR1F = RSTOR0/(15.9D0*R03)
XROPF = RSTOR0/(15.9D0*R1P3)
XR0NF = RSTOR0/(15.9D0*R1N3)
C1F = .0333D0
C1F = .0203D0
GI = (R1P-R1N)/R1
GIT = 1.D0/(NMOC*2.D0+MT-NMOC)
CUTE = 1.3333333333D0
FIGI = ((1.D0+GI)**CUTE+(1.D0-GI)**CUTE - 2.D0)
1/0.5198421D0
FIGIt = ((1.D0+GIIt)**CUTE+(1.D0-GIt)**CUTE - 2.D0)
1/(2.D0**CUTE-2.D0)
EC61F = C1F*((1.D0+XR1F**3)*DLOG(1.D0+1.D0/XR1F)+XR1F/2.D0-
1XR1F**2-.333333333333D0)
EC61F = C1F*((1.D0+XR1F**3)*DLOG(1.D0+1.D0/XR1F)+XR1F/2.D0-
1XR1F**2-.333333333333D0)

```



PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS Pas. D-
24

Universitat d'Alacant

```

EC6 = -R1*(EC61P+(EC61F-EC61P)*FIGI)
EC6t = -R1*(EC61P+(EC61F-EC61P)*FIlit)
EC6P = -R1P*C1F*((1.D0+XR0PF**3)*DLOG(1.D0+1.D0/XR0PF)+
1XR0PF/2.D0-XR0PF**2-.333333333333D0)
EC6N = -R1N*C1F*((1.D0+XR0NF**3)*DLOG(1.D0+1.D0/XR0NF)+
1XR0NF/2.D0-XR0NF**2-.333333333333D0)
EC6 = PTT*(EC6-EC6P-EC6N)
EC6T = PTT*(EC6T-EC6P-EC6N)
EC6P = PTT*EC6P
EC6N = PTT*EC6N

```

C
C
C

CORRELACION DE VOSKO, WILK Y NUSAIR

```

EC8P = ECVDS(R1,0.0310907D0,-0.10498D0,3.72744D0,
112.9351D0,6.15199D0)
EC8F = ECVDS(R1,0.0621814D0,-0.325D0,7.06042D0,
118.0578D0,4.73093D0)
EC8PP = ECVDS(R1P,0.0310907D0,-0.10498D0,3.72744D0,
112.9351D0,6.15199D0)
EC8PF = ECVDS(R1P,0.0621814D0,-0.325D0,7.06042D0,
118.0578D0,4.73093D0)
EC8NP = ECVDS(R1N,0.0310907D0,-0.10498D0,3.72744D0,
112.9351D0,6.15199D0)
EC8NF = ECVDS(R1N,0.0621814D0,-0.325D0,7.06042D0,
118.0578D0,4.73093D0)
ALFA = ECVDS(R1,-.01688685D0,-.0047584D0,1.13107D0,
113.0045D0,7.12311D0)
ALFAP = ECVDS(R1P,-.01688685D0,-.0047584D0,1.13107D0,
113.0045D0,7.12311D0)
ALFAN = ECVDS(R1N,-.01688685D0,-.0047584D0,1.13107D0,
113.0045D0,7.12311D0)
FIV = ((1+GI)**CUTE + (1-GI)**CUTE-2.D0)/
10.5198422D0
FIVS = 1.709920604D0
EC8 = r1*(EC8P + (ALFA/FIVS)*FIV + (EC8F - EC8P - ALFA/FIVS)
1*FIV*(GI**4))
EC8T = PTT*(EC8 - r1P*EC8PF - r1N*EC8NF)

```

C
C
C

CORRELACCION DE MA Y BRUECKNER

```

EC7(1) = R1*(.0622*(DLOG(OCR3)-.47747)-.096)
BERO = 8.47D-3*(OCR3**4)
ANAC = 4.d0*((2.d0*A51+A61)**2 + (2.D0*A52+A62)**2 +
1 (2.D0*A53+A63)**2)
EC7(2) = (PTT*BERO*ANAC)/2.D0
Y1 = .32D0
DE7 = 1.D0-(BERO*ANAC)/(Y1*EC7(1))
IF (DE7.GT.0.D0) GOTO 54
EC7(3) = PTT*EC7(1)/2.D0
GO TO 55
54 EC7(3) = (PTT*EC7(1)/(DE7**Y1))/2.D0
55 EC7(4) = (PTT*EC7(1)/(DABS(DE7)**Y1))/2.D0
EC7(1) = (EC7(1)*PTT)/2.D0

```



PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA EC CON FUNCIONES GAUSSIANAS Pas. D-1
2

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

```

C
C      RETURN
C      END
C*****
C      FUNCION PARA EL CALCULO DE LA Ec
C      DE      VOSKO      Y NURSAIR
C*****
C      FUNCTION ECVOS(ROV,A,X0,B,C,Q)
C      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C      X2 = 0.62035049D0/(ROV**.33333333D0)
C      X = DSQRT(X2)
C      XX = X2 + B*X + C
C      XX0 = X0*X0 + B*X0 + C
C      ECVOS = A*(DLOG(X2/XX) + (2.D0*B/Q)/DTAN(Q/(2.D0*X + B))
C      1- (B*X0/XX0)*DLOG((X-X0)*(X-X0)/XX)
C      1+ (2.D0*(B+2.D0*X0)/Q)/DTAN(Q/(2.D0*X+B)))
C      END

```



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CONCLUSIONES

PRIMERA.-

Todos los métodos estudiados proporcionan E_0 que varían poco con la calidad de la función de onda. Como hemos comprobado, la densidad es también muy poco sensible a las variaciones en las funciones de base, lo que explica esta insensibilidad en el caso de los métodos basados en el modelo del funcional densidad. Más interesante es este resultado en el caso de las ecuaciones de Colle y Salvetti que, de acuerdo con esto, son coherentes con el teorema de Hohenberg, Kohn y Sham.

SEGUNDA.-

Respecto al comportamiento cuantitativo de los distintos métodos, los propuestos por Colle y Salvetti, Lie y Clementi y por Stoll, Pavlidou y Preuss proporcionan, en general, resultados satisfactorios. El resto se aleja sensiblemente, en algunos casos, del resultado correcto.



TERCERA.-

Sólamente los tres métodos mencionados precedentemente son capaces de reproducir los cambios en la distribución electrónica que acompañan a los procesos de excitación.

CUARTA.-

Los métodos basados en el modelo del funcional densidad presentan limitaciones de difícil resolución. Así, al ser estrechamente dependientes del modelo del gas de electrones y no considerar explícitamente que la energía de correlación es una propiedad dependiente, al menos, de dos cuerpos, proporcionan un valor residual para la energía de correlación del átomo de hidrógeno. El método de Stoll, Pavlidou y Preuss debe ser considerado separadamente, ya que, al distinguir las contribuciones de spin en la correlación, elimina dicho defecto.

La homogeneidad del gas de electrones, y la ausencia de fluctuaciones, en su representación, no reflejan la situación que cabe esperar al estudiar átomos y, sobre todo, moléculas. Una mejora de estos métodos debe pasar forzosamente por la consideración de este problema.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

QUINTA.-

Las anteriores limitaciones no afectan al formalismo propuesto por Colle y Salvetti, dado que, en éste la función de onda es reflejo directo de las peculiares características del sistema a estudiar, y, además, la interdependencia entre los electrones queda recosida explícitamente en dicha función.

El método de Colle y Salvetti parece una alternativa más interesante, con vistas a una posible mejora en la descripción de la correlación, que los métodos aquí estudiados que se basan en el funcional de densidad.

SEXTA.-

El conjunto de suposiciones y aproximaciones adoptadas en el desarrollo de Colle y Salvetti, no sólo parecen razonables, sino que son susceptibles de ser controladas, lo que facilita un ulterior estudio sobre la potencialidad de dicho procedimiento.

Puntos que merecen ser estudiados con más detenimiento son los aspectos relacionados con la dependencia de $\Phi(\bar{R})$ respecto al hueco de Coulomb y el desarrollo de la densidad de segundo orden alrededor del punto de colisión del par electrónico.



SEPTIMA.-

El parámetro ' α ', que aparece en las ecuaciones de Colle y Salvetti, no es una constante universal, aunque éste deba de variar poco en la descripción global de la correlación electrónica para la mayor parte de sistemas, lo que se desprende, no sólo de nuestra experiencia empírica, sino también del hecho de que la descripción modelística del problema es poco sensible a los cambios de ' α '.

La determinación de valores más refinados de ' α ' parece problemática (o al menos compleja), mediante procedimientos parecidos al adoptado por Colle y Salvetti. Sin embargo, valdría la pena investigar la posible adopción de otro tipo de técnicas, como puede ser el recurso a métodos ya tradicionales en Química Cuántica tales como los variacionales o los perturbativos.

OCTAVA.-

Hemos comprobado la potencialidad que tiene el concepto de 'coeficiente de correlación' para estudiar, no solamente la calidad de funciones de onda correlacionadas, sino también las peculiaridades de la propia correlación en átomos y moléculas. Aspectos tales como la variación de la correlación electrónica respecto a los parámetros interelectrónicos de que depende, se ponen de manifiesto con toda claridad mediante el estudio de dicho coeficiente



CONCLUSIONES

Pag. 5

de correlación. En este sentido consideramos interesantes los estudios realizados en el capítulo sexto con las funciones de onda casi exactas de Roothaan y Weiss, Pritchard y Carlton.

NOVENA.-

La comparación del coeficiente de correlación exacto con el correspondiente a la función de onda propuesta por Colle y Salvetti, muestra, con toda claridad, que se trata de una buena función de onda; más concretamente, el tipo de factor de correlación propuesto por estos autores es muy adecuado y acepta posibles simplificaciones que afecten a la componente exponencial. Esta conclusión es interesante si en un futuro se pretende mejorar este método.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

BIBLIOGRAFIA

1. Binkley, J.S., Whiteside, R.A., Krishnan, R., Seeger, R., DeFrees, D.J., Shlegel, H.B., Topiol, S., Kahn, L.R. y Pople, J.A. Gaussian 80, Q.C.P.E. 13, 406 (1981)
2. Roothaan, C.C.J. y Kelly, P.S. Phys. Rev. 131, 1777 (1963)
3. Sinanoglu, O. y Oksuz, I. Phys. Rev. Letters. 21, 507 (1968) y Sinanoglu, O. en "Atomic Physics", Plenum Press, New York, (1969)
4. Moiseiwitsch, B.L. Adv. Atomic. Mol. Phys. 1, 61 (1965)
5. Pines, D. Solid State Physics 1, 386 (1955)
6. Lowdin, P. Adv. Chem. Phys. 2, 207 (1959)
7. M. Weeny, R. "The New World of Quantum Chemistry", 3-31, (1977)



BIBLIOGRAFIA

Pag. 2

8. Wigner, E. Phys. Rev. 46, 1002 (1934)
9. Slater, J.C. Phys. Rev. 81, 385 (1951) ; Adv. Quantum Chem. 6, 1 (1972)
10. Kato, T. Commun. Pure Appl. Math. 10, 151 (1957)
11. Binsel, W.A. Theoret. Chim. Acta 8, 54 (1967)
12. James, H. y Coolidge, A.S. J. Chem. Phys. 1, 825 (1933)
13. Pekeris, C.L. Phys. Rev. 112, 1649 (1958) ; 115, 1216 (1959) y 126, 143 y 1470 (1962)
14. Kolos, W. y Wolniewicz, L. J. Chem. Phys. 49, 404 (1968)
15. Ver el capítulo 4- de : Szabo, A. y Ostlund, N.S. "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory". Macmillan Publishers, New York (1982)
16. Stoll, H. y Savin, A. , a publicar en "Density Functional Methods in Physics" R. Dreizler y J. da Providencia, eds. (Plenum, New York)
17. Rosenberg, B.J. y Shavitt, I. J. Chem. Phys. 63, 2162 (1975)
18. Brueckner, R.J. y Peyerimhoff, S.D. Theoret. Chim. Acta 12, 183 (1968); 35, 33 (1974); 39, 217 (1975) y Brueckner, R.J., Peyerimhoff, S.D. y Butscher, W. Mol. Phys. 35, 771 (1978)



BIBLIOGRAFIA

Pág. 3

19. Malrieu, J.P. Theoret. Chim. Acta 62, 163 (1982)
20. - Haron, B., Malrieu, J.P. y Rancurel, P. J. Chem. Phys. 58, 5745 (1973)
21. Davidson, E.R. y Silver, D.W. Chem. Phys. Letters 52, 403 (1977)
22. Siesbahn, P.E.M. Chem. Phys. Letters 55, 386 (1978)
23. Paldus, J. J. Chem. Phys. 61, 5321 (1974)
24. Hurley, A.C. 'Electron Correlation in Small Molecules'. Academic Press, New York 1976
25. Sinanoglu, O. J. Chem. Phys. 33, 1212 (1960); 36, 706 (1962); 36, 3198 (1962); Proc. Roy. Soc. (London) A260, 379 (1961); Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 47, 1217 (1961); Adv. Chem. Phys. 6, 315 (1964)
26. Silvertone, H.J. y Sinanoglu, O. J. Chem. Phys. 44, 1899 (1966)
27. Sinanoglu, O. y Oksuz, I. Phys. Rev. Letters 21, 507 (1968)
28. McKoy, V. y Sinanoglu, O. J. Chem. Phys. 41, 2689 (1964)
29. Nesbet, R.K. Adv. Chem. Phys. 9, 321 (1965); 15, 91 (1969); Phys. Rev. 155, 51 (1967); 155, 56 (1967); 175, 2 (1968); A1, 24 (1970)



BIBLIOGRAFIA

Pag. 4

30. Cizek, J. J. Chem. Phys. 45, 4256 (1966)
31. Cizek, J. y Paldus, J. Physica Scripta 21, 251 (1980)
32. Bartlett, R.J. Shavitt, I. y Purvis, G.D. J. Chem. Phys. 71, 281 (1979)
33. Meyer, W. J. Chem. Phys. 58, 1017 (1973)
34. Thouless, D.J. 'The Quantum mechanics of Many-Body Systems', pag 55. Academic Press. New York, 1972
35. Lindgren, I. y Morrison, J. 'Atomic Many-Body Theory'. Springer-Verlag. Berlin, 1982
36. Møller, C. y Plesset, M.S. Phys. Rev. 46, 618 (1934)
37. Pople, J.A., Binkley, H.B. y Seeser, R. Int. J. Quantum Chem. Symp. 10, 1 (1976)
38. Cremer, D. J. of Comput. Chem. 3, 154 (1982); 3, 165 (1982) Nobes, R.H., Rodwell, W.R. y Radon, L. J. of Comput. Chem. 3, 561 (1982) Nobes, R.H., Bouma, W.J. y Radon, L. Chem. Phys. Letters 89, 497 (1982)
39. Feynman, R.P. Phys. Rev. 76, 769 (1949)
40. Huzenoltz, N.M. Physica (Utrecht) 23, 481 (1957)
41. Goldstone, J. Proc. Roy. Soc. A239, 267 (1957)



BIBLIOGRAFIA

Pag. 5

Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

42. Kelly, H.P. Phys. Rev. 131, 684 (1963); 136, B896 (1964)
43. Kaldor, U. Phys. Rev. A7, 427 (1973)
44. Høllerræs, E.A. Z. Physik, 54, 347 (1929) ; Adv. Quant. Chem. 1, 1 (1964)
45. Ver referencias de Tatum, J.P. Int. J. of Quantum Chem. 10, 967 (1976)
46. Sims, J.S. y Hasstrom, S.A. Phys. Rev. A 4, 908 (1971)
47. Clary, D.C. y Handy, N.C. Phys. Rev. A 140, 1607 (1976); Chem. Phys. Lett. 51, 483 (1977) y Clary, D.C. Mol. Phys. 34, 793 (1977)
48. Ho, Y.K. Int. J. of Quantum Chem. 20, 1077 (1981)
49. Moskovitz, J.W. y Kalos, M.H. Int. J. of Quantum Chem. 20, 1107 (1981)
50. Boys, S.F. Proc. Roy. Soc. (London) A309, 195 (1969)
Boys, S.F. y Handy, N.C. Proc. Roy. Soc. (London) A309, 209 (1969) ; 310, 43 y 63 (1969) ; 311, 309 (1969)
51. Handy, N.C. J. Chem. Phys. 51, 3205 (1969); 58, 279 (1973)
52. Wisner, E. y Seitz, F. Phys. Rev. 43, 804 (1933); 46, 509 (1934)



BIBLIOGRAFIA

Pag. 6

53. Colle, R. y Salvetti, O. Theor. Chim. Acta (Berl.) 37, 329 (1975)
54. Makes, W. Z. Naturforsch 5A, 192 (1950)
55. Gell-Mann, M. y Brueckner, K.A. Phys. Rev. 106, 304 (1957)
56. DuBois, D.F. Ann. Phys. 7, 174 (1959)
57. Carr, Jr, W.J. y Maradudin, A.A. Phys. Rev. 133, A371 (1964)
58. Wisner, E. Trans. Farad. Soc. 34, 678 (1938); Proc. Roy. Soc. (London) A151, 585 (1935)
59. Herrings, C. y Hill A.G. Phys. Rev. 58, 132 (1940)
60. Carr, Jr, W.J. Phys. Rev. 122, 1437 (1961) Carr, Jr, W.J., Coldwell-Horsfall, R.A. y Fein, A.E. Phys. Rev. 124, 747 (1961)
61. Gordon, R.G. y Kim, Y.S. J. Chem. Phys. 56, 3122 (1972)
62. Kim, Y.S. y Gordon, R.G. J. Chem. Phys. 60, 1842 (1974)
63. McKelvey, J.M. y Stretwieser, Jr, A. J. Am. Chem. Soc. 99, 7121 (1976)
64. Tong, B.Y. Phys. Rev A4, 1375 (1971)



BIBLIOGRAFIA

Pag. 7

65. Ma, S. y Brueckner, K.A. Phys. Rev. 165, 18 (1968)
66. Gombas, P. Acta Phys. Hung. 13, 233 (1961); 14, 83 (1961)
67. Pines, D. Phys. Rev. 92, 626 (1953) (Ver ref 55 para más detalles)
68. Lie, G. y Clementi, E. J. Chem Phys. 60, 1275 (1974)
69. Hohenberg, P. y Kohn, W. Phys. Rev. 136, B864 (1964)
-
70. Kohn, W. y Sham, L.J. Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
71. Sham, L.J. y Kohn, W. Phys. Rev. 145, 561 (1966)
72. Hedin, L. y Lundqvist, B.I. J. Phys. C: Solid State Phys. 4, 2064 (1971)
73. von Barth, H. y Hedin, L. J. Phys. C: Solid State Phys. 5, 1629 (1972)
74. Gunnarsson, O. y Lundqvist, B.I. Phys. Rev. B13, 4274 (1976)
75. Janak, J.F., Maruzzi, V.L. y Williams, A.R. Phys. Rev. B. 12, 1257 (1975)
76. Vosko, S.H., Wilk, L. y Nusair, M. Can. J. Phys. 58, 1200 (1980)



BIBLIOGRAFIA

Pag. 8

77. Wilk, L. y Vosko, S.H. J. Phys. C.: Solid State Phys. 15, 2139 (1982)
78. Stoll, H., Pavlidou, C.M.E. y Preuss, H. Theoret. Chim. Acta (Berl.) 149, 1430 (1982)
79. Stoll, H., Golka, E. y Preuss, H. Theoret. Chim. Acta (Berl.) 55, 29 (1980)
80. Savin, A., Schwerdtfeger, F., Preuss, H., Silberbach, H. y Stoll, H. Chem. Phys. Lett. 98, 226 (1983)
81. Clementi, E. : Tables of atomic functions, a supplement to the paper by E. Clementi. IBM J. Res. Develop. 9, 2 (1965)
82. Roothaan, C.C.J. y Weiss, A.W. Revs. Modern Phys. 32, 194 (1960)
83. Moscardó, F. y Alvarez-Collado, J.R. Phys. Rev. A 19, 463 (1979); Anales de física A 78, 47 (1982)
84. Hehre, W.J., Lathan, W.A., Ditchfield, R., Newton, M.D. y Pople, J.A. Gaussian 70; R.C.P.E. 236 Indiana University
85. Stroud, A.H. y Don Secrest "Gaussian Quadrature Formulas" , (Prentice-Hall, Inc) (1966)
86. Clementi, E y Roetti, C. "At. Data and Nucl. Data Tables", vol 14, n 3-4 (1974)



BIBLIOGRAFIA

Pag. 9

87. Huzinaga, S. J. Chem. Phys. 42, 1239 (1965)
88. Hehre, W.J., Stewart, R.F. y Pople, J.A. J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969) y Stewart, R.F. J. Chem. Phys. 52, 431 (1970)
89. Weiss, A.W. Phys. Rev. 122, 1826 (1961)
90. Huzinaga, S. y Arnau, C. J. Chem. Phys. 52, 2224 (1970)
91. Dunning, T.H., Jr. J. Chem. Phys. 55, 716 (1971)
92. Gianolio, L., Pavoni, R. y Clementi, E. Gazzetta Chimica Italiana 108, 181 (1978)
93. Clementi, E. y Porskie, H. J. Chem. Phys. 57, 1077 (1972)
94. Clementi, E. J. Chem. Phys. 38, 2248 (1963)
95. Roothaan, C.C., Sachs, L.M. y Weiss, A.W. Rev. Mod. Phys. 32, 186 (1960) y ref [89] para el Li[-], para el resto de la serie ver ref. [94]
96. A) Ver pag. 130 de ref [28] . B) Lindgren, I. y Morrison, J. en "Atomic Many-Body Theory", pag. 417 . Springer series in Chemical Physics 13 (Springer-Verlag, Berlin 1982) C) Anno, T. y Sakai, Y. J. Chem. Phys. 57, 1636 (1972)



BIBLIOGRAFIA

Pág. 10

97. Clementi, E. y Veillard, A. J. Chem. Phys. 44, 3050 (1966) y 49, 2415 (1968)
98. Lee, Y. Dutta, N.C. y Das, T.P. Phys. Rev. A1, 995 (1970)
99. Lindgren, I. y Salomonson, S. Phys. Scr. 21, 335 (1980)
100. Reynolds, P.J., Ceperley, D.J., Alder, B.J. y Lester, W.A., Jr J. Chem. Phys. 77, 5593 (1982)
101. Krishan, R., Binkley, J.S., Seeger, R. y Pople, J.A. J. Chem. Phys. 72, 650 (1980)
102. Hehre, W.J., Ditchfield, R. y Pople, J.A. J. Chem. Phys. 56, 2257 (1972)
103. Szalewicz, K. Jeziorski, B., Monkhorst, H.J. y Zabolitzky, J.G. Chem. Phys. Letters 91, 169 (1982) y J. Chem. Phys. 79, 5543 (1983)
104. Mehler, E.L., Ruedenberg, K. Silver, D.M. J. Chem. Phys. 52, 1181 (1970)
105. Bartlett, R.J. y Silver, D.M. J. Chem. Phys. 62, 3258 (1970)
106. Bender, C.F. y Davidson, E.R., Phys. Rev. 183, 23 (1969)
107. Jungen, M. y Ahlrichs, R. Theoret. Chim. Acta (Berl.) 17, 339 (1970)



BIBLIOGRAFIA

Pag. 11

108. Cade, P.E. y Huo, W.H. J. Chem. Phys. 47, 614 (1967)
109. Gélus, M., Ahlrichs, R., Staemmler, V. y Kutzelnigg, W. Theoret. Chim. Acta (Berl.) 21, 63 (1971)
110. Pople, J.A. y Nesbet, R.K. J. Chem. Phys. 22, 571 (1954)
111. Moscardó, F. y Fernández-Alonso, J.I. Theoret. Chim. Acta (Berl.) 47, 305 (1978)
112. Pipin, J y Woznicki, W. Chem. Phys. Letter 95, 392 (1983)
113. Essarter, E. y Essarter, T.P. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 11, 2969 (1978)
114. McWeeny, R. Rev. Mod. Phys. 32, 335 (1960)
115. Delsado-Barrio, G. Moscardó, F. Anales de física 77, 63 (1981)
116. Banyard, K.E. y Seddon, G.J., J. Chem. Phys. 58, 1132 (1973) Seddon, G.J. y Banyard, K.E. J. Chem. Phys. 59, 1065 (1973)
117. Pritchard, H.O., J. Chem. Phys. 40, 1496 (1964)
118. Carlton, T.S., J. Chem. Phys. 53, 4234 (1970)
119. Colle, R. y Salvetti, O. Theor. Chim. Acta (Berl.) 53, 55 (1979)



BIBLIOGRAFIA

Pag. 12

120. Binsel, W.A. Z. Naturforsch 18A, 1249 (1963)
121. Roothaan, C.C.J., Rev. Mod. Phys. 32, 194 (1960)
122. Pack, R.T. y Brown, W.B. J.Chem. Phys. 45, 556 (1966)
123. McWeeny, R. y Sutcliffe, B.T. 'Methods of Molecular Quantum Mechanics' (Academic Press, Inc, London) (1969)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante