

T 4755
22/108



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 24-2-98
ENTRADA NUM. 746

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Física Moderna

Correlaciones en átomos: Propiedades medias

TESIS DOCTORAL

Antonio Sarsa Rubio
Granada, Febrero 1998


BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 613385835
N.º Copia 215470957

UNIVERSIDAD DE GRANADA
13 FEB. 1998
COMISION DE DOCTORADO

Agadocimios

ENRIQUE BUENDÍA ÁVILA, Catedrático de Física Atómica Molecular y Nuclear, y FRANCISCO JAVIER GÁLVEZ CIFUENTES, Profesor Titular de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Granada,

CERTIFICAN que la presente memoria, *Correlaciones en átomos: Propiedades medias*, ha sido realizada por D. Antonio Sarsa Rubio bajo nuestra dirección y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.



Fdo: Enrique Buendía Ávila



F^{co} J. Gálvez Cifuentes

Granada, 6 de Febrero de 1998.



Fdo.: Antonio Sarsa Rubio

Agradecimientos

Debo agradecer a mis directores, Enrique y Francis, su constante esfuerzo y dedicación a este trabajo, sin los cuales no hubiese salido nada adelante. También a todos mis amigos, que han sabido estar en el sitio adecuado con la actitud adecuada a cada circunstancia, especialmente Juan Pedro Montávez y Antonio Rodríguez por encargarse de las ilustraciones a color de la presente memoria. Finalmente le agradezco a mi familia y a la familia de Ana, que considero también mía, su incondicional apoyo que me ha servido para superar los momentos duros, algunos muy difíciles, que me han tocado vivir durante la realización de este trabajo.

Quiero dedicar este trabajo a Ana porque, desde que ella no está, ha cambiado para mí el sentido de todas las cosas.

*Mis pasos siguen, quizás un camino
pero mis pensamientos no los acompañan
mis manos saludan, tocan, se mueven
pero nada acarician
Mi corazón vive, siente, oye
pero en un profundo sueño sumido está
mis pensamientos solo están contigo
mis manos solo anhelan acariciarte
y mi corazón despertará
el día que me vuelvas a besar*

Ana Isabel Miñano Herrero
Noviembre 1995

Desocupado lector, sin juramento me podrás creer que quisiera que este libro, como hijo del entendimiento, fuera el más hermoso, el más gallardo y más discreto que pudiera imaginarse. Pero no he podido yo contravenir la orden de naturaleza, que en ella cada cosa engendra su semejante. Y así, qué podría engendrar el más estéril y mal cultivado ingenio mío ...

Miguel de Cervantes Saavedra

Índice General

1	INTRODUCCIÓN	7
1.1	Propiedades medias de átomos	8
1.1.1	Densidades en el espacio de posiciones	9
1.1.2	Densidades en el espacio de momentos	13
1.2	Resultados previos	15
1.3	Objetivos	22
2	FUNCIONES DE ONDA CORRELACIONADAS	24
2.1	Factorización de la correlación	24
2.2	Correlaciones factorizadas en el átomo de Helio	28
2.3	Función de onda prueba correlacionada	38
3	MÉTODO MONTE CARLO VARIACIONAL	43
3.1	Método Monte Carlo	43
3.2	El Principio Variacional	44
3.3	El Principio Variacional y el Método Monte Carlo	47
3.3.1	Cuadratura Monte Carlo. Algoritmo de Metropolis	47
3.3.2	Algoritmo de Metropolis y Determinantes de Slater	49
3.3.3	Funciones de onda monoparticulares	52
3.3.4	Energía Local	53
3.3.5	El problema de la optimización	55
3.3.6	Cálculo con varios determinantes	57

3.4	Densidades con MCV	61
3.4.1	Cálculos Monte Carlo	64
3.4.2	Test con funciones no correlacionadas	66
4	RESULTADOS	83
4.1	Energías	83
4.1.1	Resultados analíticos con correlaciones lineales	83
4.2	Densidades	101
4.2.1	Densidad a un cuerpo en el espacio de posiciones	102
4.2.2	Densidad a dos cuerpos en el espacio de posiciones	117
4.2.3	Densidad a un cuerpo en el espacio de momentos	135
4.2.4	Densidad a dos cuerpos en el espacio de momentos	148
A	Energía cinética local	165
A.1	Derivadas de la función modelo	165
A.2	Derivadas del factor de correlación	167
B	Derivadas de la fluctuación de la energía local	169
B.1	Derivadas de la ECL respecto del factor de correlación	170
B.2	Derivadas de la ECL respecto del parámetro de mezcla	172
B.3	Derivadas de la ECL respecto de los parámetros del determinante	173
C	Funciones de onda mezcla de configuraciones	177
C.1	Berilio 1S	178
C.2	Boro 2P	180
C.3	Carbono 3P	182
	Bibliografía	185

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Desde la aparición de la mecánica cuántica, han sido muy numerosos los métodos desarrollados para abordar el estudio de los sistemas de muchas partículas [GaPa 89], habiéndose aplicado la mayoría de ellos al caso atómico [Scha 72, LiMo 86, Jank 87, HMF 92] en el que la ecuación de Schrödinger en la aproximación no relativista viene dada por

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N) \quad (1.1)$$

donde σ_i representa las coordenadas de espín de cada partícula y el Hamiltoniano H resulta

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

siendo Z la carga nuclear y N el número de electrones del átomo. Esta ecuación no tiene solución analítica excepto en el caso de los átomos de un solo electrón, por lo que hay que acudir a métodos aproximados de resolución. El más utilizado en el caso atómico es el llamado método Hartree-Fock en el que la función de onda se expresa como un determinante de Slater formado por funciones de onda monoparticulares y la interacción entre los electrones aparece promediada dando lugar a un campo medio no local en el que se mueven todos ellos. El sistema de ecuaciones integro diferenciales

acopladas a las que conduce esta aproximación (ecuaciones de Hartree–Fock) es hoy día un problema relativamente simple de resolver tanto en su versión *analítica* (método de Roothan–Hartree–Fock (RHF)), en la que la parte radial de las funciones de onda monoparticulares se desarrolla en una base dada (las funciones de Slater son las más usuales), como en su versión *numérica*, existiendo recopilaciones exhaustivas de las soluciones para los diferentes átomos [ClRo 74, BBBC 92, KTT 93]. El hecho de que la función de onda del sistema no dependa en esta aproximación de las distancias interelectrónicas hace que la solución no pueda coincidir nunca con la exacta. La diferencia entre ellas es debida a lo que usualmente se conoce como correlaciones dinámicas y existen diferentes formas de incluir sus efectos en forma aproximada en la función de onda como más adelante detallaremos. Uno de los objetivos fundamentales de este trabajo es el estudio de la influencia de estas correlaciones en diferentes magnitudes globales de los átomos, como son las densidades de probabilidad a uno y dos cuerpos en los espacios de posiciones y momentos, así como en otras magnitudes relacionadas con ellas que introducimos en el siguiente apartado.

1.1 Propiedades medias de átomos

La función de onda del sistema contiene toda la información acerca del estado del sistema a la que es posible acceder. Existen sin embargo, funciones bastante más simples como son las densidades de probabilidad a uno y dos cuerpos que portan también toda la información física asociada a observables que estén representados por operadores a uno y dos cuerpos, que, por otra parte, son los que usualmente aparecen en los problemas atómicos. Definimos a continuación diferentes densidades de probabilidad tanto en el espacio de posiciones como en el de momentos, así como sus correspondientes transformadas de Fourier, dado que serán las cantidades sobre las que estudiaremos principalmente el efecto de las correlaciones.

1.1.1 Densidades en el espacio de posiciones

Densidad a un cuerpo

La densidad de probabilidad a un cuerpo, $\rho^{(1)}(\vec{r})$, usualmente denotada como $\rho(\vec{r})$, proporciona la densidad de probabilidad de encontrar a uno de los electrones en la posición \vec{r} y se define como

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{\sigma_1=1}^q \dots \sum_{\sigma_N=1}^q \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (1.3)$$

En este trabajo estudiaremos la densidad esféricamente promediada

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \rho(\vec{r}) \quad (1.4)$$

y la densidad radial

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (1.5)$$

que como su propio nombre indica nos da, para cada valor de r , la distribución de probabilidad de encontrar un electrón en una esfera centrada en el núcleo y de radio r , estando normalizada al número de electrones

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = \int_0^\infty dr D(r) = N \quad (1.6)$$

Esta densidad es bien conocida en el caso atómico, existiendo cálculos tanto en la aproximación Hartree–Fock como con funciones correlacionadas dentro de un esquema de Interacción de Configuraciones. Es conocido que las contribuciones de la correlaciones a esta densidad son relativamente pequeñas para el estado fundamental de los átomos [CoNe 61, MMS 96] aunque su importancia crece en el caso de algunos estados excitados [ABG 95].

Son pocas las propiedades de $\rho(r)$ analíticamente conocidas. La más importante es la llamada condición de cúspide de Kato [Kato 57, Stei 63] que liga el valor de la densidad y el de su derivada en el origen

$$\rho'(0) = -2Z\rho(0) \quad (1.7)$$

Otras propiedades relacionadas con el comportamiento exponencial decreciente a largas distancias también se conocen [HHA 78], así como el hecho de que esta función es monótonamente decreciente para el estado fundamental de los átomos, lo que se ha comprobado en todos los cálculos numéricos llevados a cabo de esta función.

Densidad a dos cuerpos

La densidad de pares de electrones, $\rho^{(2)}(\vec{r}_{12})$, que usualmente se denota como $h(\vec{s})$, siendo $\vec{s} = \vec{r}_{12}$ la distancia interelectrónica, se define a partir de la función de onda en el espacio de posiciones Ψ como

$$h(\vec{s}) = \sum_{\sigma_1=1}^q \dots \sum_{\sigma_N=1}^q \int \prod_j^N d\vec{r}_j \sum_{i<j} \delta(\vec{s} - \vec{r}_{ij}) |\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N)|^2 \quad (1.8)$$

Esta función es la densidad de probabilidad de encontrar dos electrones separados por el vector \vec{s} y, como comprobaremos, es en ella donde van a ser más relevantes los efectos de las correlaciones.

Al igual que en el caso anterior, se suele trabajar con su promedio esférico que será al que denominemos densidad a dos cuerpos a lo largo de este trabajo

$$h(s) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega h(\vec{s}) \quad (1.9)$$

así como con la densidad interelectrónica radial

$$P(s) = 4\pi s^2 h(s) \quad (1.10)$$

que nos da la distribución de carga en una esfera de radio s alrededor de un electrón. En este caso la función está normalizada al número de pares de electrones.

$$\int d\vec{s} h(\vec{s}) = \int_0^\infty ds P(s) = \frac{N(N-1)}{2} \quad (1.11)$$

Al igual que la densidad a un cuerpo, la densidad $h(s)$ satisface también una condición de cúspide [ThSm 76]

$$h'(0) = h(0) \quad (1.12)$$

Un estudio de las características de esta función, su relación con diferentes aspectos de los átomos como son los huecos de Coulomb y de Fermi o la interpretación de la regla de Hund, así como una amplia recopilación de los cálculos realizados en átomos y moléculas hasta esa fecha, puede encontrarse en [Thak 87]. Esta función ha sido muy bien estudiada para átomos de dos electrones [CoNe 61, CBT 93, ABG 95], pero sin embargo los trabajos para sistemas de más partículas son bastante escasos [King 91, WaSm 94, MMS 96].

Factores de Forma y de Estructura

Los factores de forma y de estructura se definen como la transformada de Fourier de las densidades a uno y dos cuerpos, respectivamente, es decir

$$F(\vec{k}) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rho(\vec{r}); \quad S(\vec{q}) = \int d\vec{s} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{s}} h(\vec{s}) \quad (1.13)$$

y a sus promedios esféricos los denotaremos por $F(k)$ y $S(q)$.

Estas cantidades aparecen en el estudio de la difusión de electrones o de rayos X por sistemas atómicos. Así, la sección eficaz σ_{el}^e del proceso de difusión elástica de electrones rápidos ($E > 25$ keV) en primera aproximación de Born, viene dada por

$$\sigma_{\text{el}}^e = \sigma_R \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_k |Z - F(\vec{k})|^2 \quad (1.14)$$

mientras que la inelástica σ_{in}^e es

$$\sigma_{\text{in}}^e = \sigma_R (N + 2 S(q) - \sigma_{\text{el}}^e) \quad (1.15)$$

donde σ_R da cuenta de la sección eficaz de Rutherford, i.e., la sección eficaz para un blanco sin estructura.

Igualmente, la sección eficaz σ_{el}^x de la difusión elástica de rayos X dentro de la teoría de Waller y Hartree [WaHa 29] viene dada por

$$\sigma_{\text{el}}^x = \sigma_T F(k)^2 \quad (1.16)$$

mientras que la inelástica σ_{in}^x es

$$\sigma_{\text{in}}^x = \sigma_T (N + 2 S(q) - \sigma_{\text{el}}^x) \quad (1.17)$$

siendo σ_T la sección eficaz de dispersión Thompson.

Son varias las propiedades analíticas conocidas de estas funciones, como su valor en el origen y su comportamiento asintótico [Kimb 75], que está gobernado por el valor de las densidades a uno y dos cuerpos en el origen. Estos factores de forma y de estructura han sido calculados numéricamente para todos los átomos con $Z = 2 - 92$ dentro de la aproximación Hartree-Fock [WSSS 93]. Cálculos más precisos se tienen para el Helio usando funciones de onda explícitamente correlacionadas [ThSm 78] y, para átomos más pesados, se han usado funciones de onda tipo Interacción de Configuraciones; estos cálculos no han sido llevados a cabo sino hasta muy recientemente [WaSm 94, MMS 95a, MMS 95b, WES 95] debido a la mayor dificultad computacional que plantean. Mencionemos finalmente un cálculo reciente de estas funciones para la molécula de H_2 [ACHT 95] usando técnicas tipo Monte Carlo.

1.1.2 Densidades en el espacio de momentos

Estas densidades se definen a partir de la función de onda en el espacio de momentos de forma análoga a como se hace en el espacio de posiciones. La función de onda en el espacio de momentos, $\hat{\Phi}(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N; \sigma_1, \dots, \sigma_N)$ es la transformada de Fourier de la función de onda en el espacio de posiciones, i.e.

$$\hat{\Phi}(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N; \sigma_1, \dots, \sigma_N) = \frac{1}{(2\pi)^{(3N/2)}} \int \prod_j^N d\vec{r}_j \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \sigma_1, \dots, \sigma_N) e^{-i\vec{p}_j \cdot \vec{r}_j} \quad (1.18)$$

Densidad a un cuerpo

La densidad a un cuerpo en el espacio de momentos, normalizada al número de electrones del sistema, se define como

$$\gamma^{(1)}(\vec{p}) = N \sum_{\sigma_1=1}^q \dots \sum_{\sigma_N=1}^q \int |\hat{\Phi}(\vec{p}, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N)|^2 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N \quad (1.19)$$

Su promedio esférico lo denotaremos por $\gamma^{(1)}(p)$ y la densidad radial de momentos por $I(p)$. Sus definiciones son paralelas a las dadas en el espacio de posiciones¹. Estas funciones nos dan las distintas densidades de probabilidad que gobiernan la distribución de momentos de los electrones en el seno del átomo respecto al núcleo, que se considera en reposo. La densidad a un cuerpo en el espacio de posiciones aparece en el estudio del Perfil de Compton de los sistemas coulombianos por lo que, en principio, puede ser obtenida experimentalmente [Will 75, DCBC 92].

De estas funciones se conoce la forma del comportamiento asintótico a bajos y altos valores del momento p [Kimb 75, Thak 87]. Sin embargo, la obtención de expresiones analíticas para estas funciones es bastante más complicado de conseguir que en el caso del espacio de posiciones. Un estudio muy completo de ellas en un contexto RHF ha sido llevado a cabo en [TWP 87] y uno más reciente a partir de la solución

¹Es frecuente encontrar en algunos trabajos la notación $\Pi(\vec{p})$ y $\Pi(p)$ para estas densidades

numérica de las ecuaciones Hartree–Fock en [KoTh 96]. La inclusión de correlaciones complica el problema de forma notable; para átomos ligeros esta función ha sido estudiada [ReTh 85, ETSS 92, TSES 96, ABG 96, ABG 97], pero para sistemas más pesados las dificultades numéricas son muy grandes por lo que solo recientemente se está acometiendo su cálculo [MMS 96, TSSE 96].

Densidad a dos cuerpos

La distribución de momento relativo entre dos electrones, normalizada al número de pares de electrones del sistema, viene dada por la siguiente expresión

$$\gamma^{(2)}(\vec{p}_{12}) = \sum_{\sigma_1=1}^q \dots \sum_{\sigma_N=1}^q \int \prod_j^N d\vec{p}_j \sum_{i<j} \delta(\vec{p}_{12} - \vec{p}_{ij}) |\hat{\Phi}(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N)|^2 \quad (1.20)$$

donde $\vec{p}_{ij} = \vec{p}_i - \vec{p}_j$.

Designaremos por $\gamma^{(2)}(p_{12})$ a la densidad de momentos a dos cuerpos esféricamente promediada y por $G(p_{12})$ a la densidad radial de momento relativo. Esta densidad ha sido calculada en el caso de átomos de dos [BaRe 78, YoBa 87] y de tres [BaYo 87] electrones para estudiar en ella lo que se conoce con el nombre de hueco de Coulomb en el espacio de momentos.

Factores de forma recíprocos

Podemos definir las transformadas de Fourier de estas densidades, cuyo dominio pertenece al espacio de posiciones. La correspondiente a la densidad de momentos, ha sido introducida previamente en la literatura [WPW 79] para el análisis de perfiles Compton, mientras que la correspondiente al caso de dos cuerpos no ha sido estudiada

$$B_1(\vec{r}) = \int d\vec{p} e^{-i\vec{r}\cdot\vec{p}} \gamma_1(\vec{p}), \quad B_2(\vec{r}) = \int d\vec{p} e^{-i\vec{r}\cdot\vec{p}} \gamma_2(\vec{p}) \quad (1.21)$$

y sus correspondientes promedios esféricos

$$B_1(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_r B_1(\vec{r}) \quad (1.22)$$

$$B_2(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_r B_2(\vec{r}) \quad (1.23)$$

Los desarrollos asintóticos de la función $B_1(r)$ son conocidos, estando relacionados con valores esperados radiales de momento, así como ajustes de la misma usando cálculos del perfil Compton con funciones correlacionadas [TSS 81].

1.2 Resultados previos

Como ya se ha comentado la diferencia entre el resultado Hartree-Fock, en el que se diagonaliza un hamiltoniano en el que la repulsión entre los electrones está promediada, y el exacto no relativista es debido a la correlación dinámica entre los electrones (distinta a la llamada correlación estadística que es debida a la antisimetría de la función de onda). En concreto se define la energía de correlación del sistema, E_c , [Löwd 59] como la diferencia entre la energía exacta no relativista del mismo, E_{ex} , y la proporcionada por el método Hartree-Fock, E_{HF} ,

$$E_c = E_{ex} - E_{HF} \quad (1.24)$$

Esta energía si bien no es muy grande en valor absoluto comparada con la energía total del átomo, su papel puede ser crucial en algunos fenómenos. Así, por ejemplo, sistemas como los iones H^- y Li^- o las moléculas F_2 y O_2 no estarían ligados sin la consideración de tales correlaciones. Uno de los objetivos principales de muchos estudios, no solo en física atómica sino también en química cuántica y física de la materia condensada, es el tratamiento sistemático de estas correlaciones dinámicas entre los electrones.

Se han propuesto formas muy diferentes para abordar el problema atómico correlacionado. Una de ellas, aplicable exclusivamente a átomos ligeros ($N \leq 4$), consiste en expresar la función de onda como suma de términos constituidos por productos de exponenciales y funciones que dependen explícitamente de las coordenadas interelectrónicas [Hyll 29]. Su aplicación a los átomos de dos electrones ha permitido determinar las energías del estado fundamental con una precisión mayor que la que se tiene experimentalmente [Peke 62, FHM 84, DrYa 95]. Su aplicación a átomos de tres electrones es más compleja al aparecer integrales a tres cuerpos no fácilmente resolubles. A pesar de ello existen también cálculos de gran precisión para los estados de más baja energía de estos sistemas [King 91, PoKi 94, YaDr 95, King 97]. Los problemas numéricos se multiplican en el caso de átomos de cuatro electrones haciendo inviable este tipo de parametrización, aunque, sin embargo, se han realizado cálculos similares utilizando desarrollos en términos de gaussianas que, si bien hacen que la función de onda no se comporte correctamente de forma asintótica ni verifique las condiciones de cúspide dadas por las ecuaciones (1.7) y (1.12), sí que posibilitan los cálculos a pesar del elevado número de parámetros variacionales no lineales que involucran (10^4 en el caso del Berilio), proporcionando energías que mejoran a las obtenidas con otros métodos [KCR 95].

La inaplicabilidad de este método de trabajo a átomos más pesados ha hecho que se busquen técnicas alternativas que, en general, toman como punto de partida una aproximación de campo medio o las soluciones Hartree-Fock, para, a continuación, introducir la correlación utilizando distintas estrategias, originándose aquí la diferencia entre el gran número de aproximaciones que se han desarrollado en torno a este problema.

El método de Interacción de Configuraciones (IC) es sin duda el más utilizado en los cálculos de estructura atómica. Como es conocido, la función de onda Hartree-Fock no distingue dos posiciones instantáneas de los electrones en las que las distancias al núcleo sean idénticas aunque las distancias entre ellos sean diferentes, es decir, no describe

las correlaciones dinámicas originadas en la repulsión electrónica. Una opción para incluirlas, sin que se generen grandes problemas de cálculo, es añadir otra (u otras) configuraciones a la función de onda total de forma que se favorezcan aquellas regiones del espacio de configuración en las que los electrones estén más separados. Esta es la idea básica del método IC que consiste en desarrollar la función de onda total como suma de configuraciones, que son combinaciones lineales de determinantes de Slater contruídos con funciones de onda monoparticulares de campo medio, obteniéndose los coeficientes variacionalmente. Este procedimiento es lo que se conoce en la literatura como introducción implícita de las correlaciones en la función de onda, pues la función de onda prueba no depende explícitamente de la distancia interelectrónica.

De forma más precisa, la función de onda IC puede escribirse como

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i \quad (1.25)$$

donde los Φ 's son un conjunto de configuraciones ortogonales de N electrones, que constituyen lo que se denomina espacio modelo, y los coeficientes c_i se determinan usando el criterio variacional. La forma usual de construir estas funciones es considerar distintas excitaciones de los electrones desde el estado de referencia, usualmente la solución Hartree-Fock del problema, a estados no ocupados. Por limitaciones de cálculo se han considerado principalmente espacios modelo que incluyen sustituciones simples o dobles aunque recientemente se han investigado funciones de onda que incorporan los efectos de sustituciones triples y cuádruples en el átomo de Neón [ShSc 96, JiBu 97].

Para mejorar la convergencia del método se introduce lo que es conocido con las siglas MCHF (Multi Configuration Hartree Fock) o MCSCF (Multi Configuration Self Consistent Field). La idea es incluir los orbitales con los que se construyen las distintas configuraciones en el proceso variacional, de forma que también son optimizados de forma autoconsistente. Un hecho interesante [Scha 72] es que los orbitales óptimos son muy diferentes a los de partida (que suelen ser los estados excitados del sistema en la

aproximación HF). El método MCHF es más preciso y necesita menos configuraciones para alcanzar la convergencia pero el tiempo de cálculo requerido es mucho mayor [Froe 93].

En cualquier caso el problema principal del método es su lenta convergencia así como el hecho de que la densidad a dos cuerpos en el espacio de posiciones no puede satisfacer la condición de cúspide a dos cuerpos dada por la ecuación (1.12) ya que no depende explícitamente de las coordenadas interelectrónicas r_{ij} . Es por estas razones por lo que se han propuesto modificaciones que minimicen los problemas anteriores. En particular se han utilizado mezclas de configuraciones correlacionadas en la que los determinantes de Slater se multiplican por una potencia de las distancias interelectrónicas. Con esta introducción explícita de la correlación se disminuye drásticamente el número de configuraciones pero se incrementan los problemas numéricos al no trabajar con funciones que son determinantes de Slater. Este método fue desarrollado para el Berilio [SiHa 71] y posteriormente se aplicó al Neón [ClHa 76]. Más recientemente se ha aplicado al cálculo de estados ligados en el Litio [PeWo 96] y se ha construido una variante perturbativa [TKK 91] del método. También se ha desarrollado la posibilidad de incluir hasta dos potencias en las distancias interelectrónicas obteniendo resultados muy precisos para el Berilio [BKL 98].

Una forma progresiva y sistemática de incorporar las correlaciones a la descripción básica en términos de una sola configuración es la basada en el desarrollo en clusters acoplados o Coupled Cluster (CC). En él, un operador exponencial, en el que se incorporan todas las excitaciones posibles, se hace actuar sobre el estado modelo, generando así las excitaciones a 1, 2, ..., N cuerpos. La dificultad de esta aproximación está en la complejidad numérica de las ecuaciones a resolver, ya que se llega a sistemas de ecuaciones no lineales acopladas en las amplitudes de las excitaciones generadas, complejidad que aumenta con el orden de la excitación. Hasta ahora solo se ha aplicado a sistemas de pocas partículas. En [HMF 92] podemos encontrar un excelente resumen de

este método, así como de las técnicas diagramáticas necesarias para su implementación. Mucho en común con la CC, al menos en los primeros órdenes de la misma, tiene el método de los armónicos hiperesféricos, aplicado como el anterior al estudio de sistemas de muchos fermiones; en el campo de la física atómica citamos por ejemplo dos aplicaciones recientes [HaMa 87, FHL 91].

En esta estrategia de incluir las correlaciones de forma progresiva nos queda la opción de introducir directamente, usando argumentos cualitativos, la dependencia en las distancias interelectrónicas en la función de onda. La forma más usual es la sugerida por Jastrow en el marco de la física nuclear, construyendo la función de onda como el producto de un factor completamente simétrico que incluye la dependencia en las distancias interelectrónicas y un segundo término que es la función de onda de campo medio o función modelo, que es un determinante de Slater o una combinación lineal de ellos que aporta la estadística adecuada y otras propiedades del estado que se pretende describir. Este tipo de funciones serán las utilizadas en el presente trabajo y las discutiremos detalladamente en el próximo capítulo.

La utilización de funciones de onda factorizadas en cálculos de estructura atómica ha sido escasa en comparación con el uso de otros métodos, y escasa igualmente si se compara con su uso en el problema nuclear. La razón está en el poco peso que las correlaciones tienen en la energía total de los átomos, en comparación con la que tienen en los núcleos, debido a la distinta naturaleza de la interacción electrostática y de la nuclear. Por otra parte la precisión que se exige en las energías atómicas es mucho mayor que en el caso nuclear y por esto se ha optado por realizar los cálculos en otros esquemas como el de Interacción de Configuraciones. Sin embargo, el interés por el uso de funciones factorizadas se ha visto incrementado con el desarrollo de las aplicaciones de las técnicas Monte Carlo, que permiten evaluar integrales multidimensionales independientemente de la forma explícita de la función a integrar, a la física atómica y molecular [HLR 94]. El presente trabajo se desarrolla en este marco, tanto en el cálculo

de las energías como en la construcción de las densidades. Antes de acabar este párrafo debemos apuntar que, aunque escasas, se han buscado aproximaciones numéricas, no estadísticas, para el cálculo de valores esperados con este tipo de funciones. Una de estas aproximaciones es el denominado Transcorrelated Method propuesto por Handy y Boys [BoHa 69b, Hand 69], que permite calcular aproximadamente los valores esperados pero con el que se pierde el carácter de cota del método variacional. También se ha aplicado a átomos la llamada Fermi Hiper Netted Chain (FHNC) [CKP 92], aunque su aplicación a sistemas finitos es complicada y los resultados son menos precisos que los proporcionados por el método Monte Carlo Variacional.

Hemos visto distintas aproximaciones que permiten incorporar las correlaciones dinámicas de una u otra forma a las funciones de onda con las que se representan los estados atómicos. Estas funciones son fijadas básicamente utilizando el principio variacional de forma que los valores que se obtienen para las energías totales son bastante próximos. Desde este punto de vista parece que todas ellas conducen a resultados similares pero sin embargo esto no es así. Donde realmente se puede apreciar mejor el efecto de las correlaciones es en las densidades, especialmente la densidad a dos cuerpos [McWe 92], de forma que es sobre ellas donde mejor se pueden distinguir las diferencias entre las distintas formas de incorporar las correlaciones a los estados atómicos y donde mejor se puede estudiar la convergencia de los resultados.

Estas densidades aparecen en el análisis de diferentes resultados experimentales; por ejemplo, la difusión elástica de rayos X por átomos depende de la densidad a un cuerpo en el espacio de posiciones, la difusión inelástica depende de la densidad a dos cuerpos [BeSm 70], el llamado perfil de Compton, que aparece en el estudio de la difusión de fotones por átomos, se expresa en términos de la distribución electrónica de momentos en el átomo [Will 75], y también la difusión de electrones por átomos está relacionada con esta distribución de momentos [DCBC 92].

Además de estas relaciones con cantidades experimentales, las densidades proporcionan una imagen de los sistemas atómicos más tangible que la proporcionada por la función de onda [Thak 87, McWe 92]. La densidad a un cuerpo proporciona la distribución de probabilidad de los electrones alrededor del núcleo mientras que la densidad a dos cuerpos nos da idea de la distribución de los electrones alrededor de otro fijo. Interpretaciones similares se dan para las densidades en el espacio de momentos. Estas densidades son también el ingrediente básico de la denominada Teoría Funcional de la Densidad, que es una generalización de la teoría de Thomas Fermi a sistemas no homogéneos y que constituye la manera más simple de abordar el problema de los sistemas multielectrónicos [PaYa 89, Marc 92].

A pesar del papel central que juegan estas densidades no hay muchos resultados sobre ellas, a excepción de la densidad a un cuerpo en el espacio de posiciones, debido esencialmente a la dificultad que presenta la construcción de algunas de estas funciones. Incluso en una aproximación de campo medio como es la de Hartree-Fock, el cálculo de la densidad a dos cuerpos solo se puede llevar a cabo analíticamente para algunos átomos de capas cerradas después de un largo procedimiento [Sars 96] y, recientemente, se han obtenido a partir de las soluciones de un cálculo Hartree-Fock numérico [KoMa 97]. El cálculo de las densidades a un cuerpo en los espacios de posiciones y momentos es directo de efectuar en un contexto Hartree-Fock, pero esta última es, en general, bastante complicada de obtener a partir de una función explícitamente correlacionada. Existen cálculos bastante precisos de las densidades a uno y dos cuerpos en el espacio de posiciones [CoNe 61, ThSm 77, CBT 93, ABG 95] y en el de momentos [BaRe 78, ThSm 78, ReTh 85, ABG 97] para estados ligados de tipo S en átomos de dos electrones. También se ha calculado la distribución electrón-electrón para los estados 2S del átomo de Litio a partir de una función de onda tipo Hylleraas [DrKi 94]. Para átomos más pesados, trabajando en un esquema de Interacción de Configuraciones, es decir, usando una función de onda que no depende explícitamente de las coordenadas interelectrónicas, se han realizado estudios de las densidades a uno y dos cuerpos del

estado fundamental de los átomos de Berilio y Neón [VBE 86, CKP 92], así como de los factores de forma y estructura para átomos de 2 a 10 electrones [WES 95] y de la distribución de momentos del Neón y de su serie isoelectrónica [TSSE 96]. Un estudio completo de los efectos de las correlaciones electrónicas en átomos de la primera y segunda fila se ha llevado a cabo recientemente usando una función de onda con un millón y medio de configuraciones incidiendo en el factor de forma elástico [MMS 95a], en el inelástico [MMS 95b], en la densidad electrónica esféricamente promediada y en la densidad de pares [MMS 96]. Mencionemos finalmente unos trabajos en los que se calculan varias propiedades medias de algunos átomos y moléculas utilizando Monte Carlo Variacional [ACAT 92, AlCo 95] y Diffusion Monte Carlo [LRV 97].

1.3 Objetivos

El objetivo central del presente trabajo es el estudio de las densidades a uno y dos cuerpos en los espacios de posiciones y momentos por medio de unas funciones de onda que incluyan explícitamente las correlaciones entre electrones, utilizando para ello métodos estadísticos tipo Monte Carlo Variacional y desarrollando en algunos casos el procedimiento adecuado para poder llevar a cabo la construcción de algunas de estas funciones.

Además de comprobar los efectos que la inclusión de la correlación presenta respecto de la solución no correlacionada, el propósito es analizar otros aspectos como pueden ser el efecto que sobre las densidades presentan los diferentes tipos de correlaciones dinámicas, diferenciando claramente los resultados de las correlaciones electrón-electrón de las electrón-núcleo y de las electrón-electrón-núcleo así como también estudiar la competencia entre las correlaciones dinámicas y las funciones de onda monoparticulares de la función modelo, competencia que será muy importante en la adecuada descripción de las densidades.

El esquema de trabajo es el siguiente. En el Capítulo 2 llevaremos a cabo un estudio preliminar sobre el átomo de Helio relativo a distintos aspectos relacionados con la factorización de las correlaciones interelectrónicas en la función de onda y su efecto en las densidades, y lo finalizaremos estudiando las características de las funciones de onda factorizadas que utilizaremos en el presente trabajo. En el Capítulo 3 introducimos la aproximación Monte Carlo para el cálculo de energías y densidades con funciones de onda factorizadas, haciendo un test en el átomo de Neón en la aproximación Roothaan-Hartree-Fock de los resultados que pueden obtenerse con este método estadístico para la energía y las densidades. En el Capítulo 4 presentamos los resultados obtenidos con las funciones de onda correlacionadas haciendo un estudio de las mismas en relación tanto a las energías como a las densidades proporcionadas. Finalmente se presentan las Conclusiones.

Capítulo 2

FUNCIONES DE ONDA CORRELACIONADAS

2.1 Factorización de la correlación

Como se ha indicado en el capítulo anterior existen distintos métodos para incluir las correlaciones dinámicas en el problema atómico, siendo la más directa la de incluir explícitamente en la función de onda prueba la dependencia en las distancias relativas entre los electrones, las cuales no aparecen en la aproximación de campo medio aunque están presentes en el Hamiltoniano electrostático. El cálculo del valor esperado del hamiltoniano con una función de onda de este tipo plantea problemas técnicos de difícil resolución incluso en sistemas ligeros como es el átomo de tres electrones, siendo por tanto necesario imponer alguna hipótesis extra que simplifique el problema. Para esto recordemos que la aproximación Hartree–Fock proporciona valores de la energía total del átomo relativamente próximos a los exactos. Así, por ejemplo, para el átomo de Neón la energía HF es -128.5471 u.a., mientras que la mejor estimación es de -128.9370 u.a. lo que representa un error relativo del tres por mil. Al ser la energía de correlación pequeña comparada con la energía del átomo, la simplificación propuesta consiste en tomar como función de onda prueba una en la que la dependencia en las coordenadas

interelectrónicas aparezca factorizada con respecto a la correspondiente a las distancias al núcleo, que son recogidas en la aproximación Hartree–Fock, o sea

$$\Psi = F(1, 2, \dots, N)\Phi(1, 2, \dots, N) \quad (2.1)$$

En la función anterior, $\Phi(1, 2, \dots, N)$ pretende reproducir la parte de campo medio del problema, mientras que la función $F(1, 2, \dots, N)$, que incluye la dependencia en las coordenadas interelectrónicas r_{ij} y es llamada factor de correlación, da cuenta del efecto de las correlaciones. La primera se elige de forma que respete las condiciones de antisimetría impuestas por la estadística fermiónica, mientras que el factor de correlación es simétrico ante el intercambio de cualquier par de partículas. Físicamente lo que se hace es mantener el concepto de orbital atómico de la aproximación de campo central, y suponer una correlación independiente de las funciones de onda monoparticulares. Esta aproximación supone trabajar con una correlación promediada a todas las parejas de electrones y por tanto factor común a la función de campo medio.

La factorización introducida, si bien supone una simplificación respecto a la solución exacta del problema, no permite obtener unas ecuaciones manejables desde un punto de vista numérico. Es necesario imponer una forma particular a la dependencia funcional del factor de correlación que simplifique el problema. La opción más conocida es la propuesta por Jastrow [Jast 55] en el contexto de la física nuclear

$$F(1, 2, \dots, N) = \prod_{i < j}^N f(r_{ij}) \quad (2.2)$$

y es lo que se conoce como *ansatz* de Jastrow. A pesar de la simplificación que las ecuaciones (2.1) y (2.2) representan con respecto a la función de onda exacta, la evaluación de los valores esperados no es trivial. El propio Jastrow propuso un esquema aproximado de cálculo basado en un desarrollo en potencias de la densidad. Posteriormente se han elaborado otras aproximaciones aplicadas principalmente al problema nuclear [GPR 82].

Antes de abordar el cálculo de los valores esperados es necesario establecer la dependencia funcional tanto del factor de correlación F como de la función de campo medio Φ en (2.1). Para esta última se podría utilizar la configuración del estado fundamental obtenida en la aproximación de campo medio, construida con los orbitales monoparticulares solución de las ecuaciones Hartree-Fock. Sin embargo el potencial promedio que sienten los electrones va a ser modificado por la presencia del factor de correlación, de forma que los orbitales óptimos para la aproximación HF no van a ser los que corresponden a una función de onda factorizada. Es posible plantear la correspondiente ecuación de Euler-Lagrange para obtener los orbitales óptimos en presencia de correlación [CKP 92], cuya estructura formal es idéntica a la HF, es decir un sistema de ecuaciones integro-diferenciales acopladas, con unos potenciales directos y de intercambio que dependen de forma explícita del factor de correlación. Para aplicaciones numéricas es necesario recurrir a alguna aproximación que permita construir dichos potenciales, siendo una posibilidad, que es la abordada en la referencia anterior, utilizar el método FHNC en su versión más simple (FHNC/0), lo que permite calcular aproximadamente los términos que aparecen en las ecuaciones. El resultado obtenido, por tanto, ya no es exacto y además pierde el carácter de cota superior. Una alternativa a estos cálculos numéricos y a otros métodos de naturaleza similar es la utilización del método Monte Carlo Variacional [UWW 88a, UWW 88b] para resolver el problema de cálculo, con el que no se requiere el planteamiento de ninguna ecuación que determine los orbitales y la función de correlación, sino que se procede directamente a una optimización de una parametrización de los mismos.

Con estos métodos se obtienen resultados aceptables. Sin embargo se han aplicado casi exclusivamente a los átomos de Berilio y Neón, debido a que una optimización simultánea de la función de correlación y de la parte de campo medio conlleva grandes dificultades técnicas, bien por la dificultad numérica de obtener los potenciales que aparecen en las ecuaciones correspondientes, bien por la complejidad inherente que surge cuando se intenta optimizar una función que depende de muchos parámetros

usando un método Monte Carlo. Este hecho, unido a la confirmación para algunos sistemas [BRL 85] de que los orbitales óptimos, cuando se incluye la correlación, están contraídos hacia el núcleo respecto de los orbitales HF, ha motivado que se busque la incorporación de este efecto en el factor de correlación y no en la función de campo medio. Para ello, y usando argumentos físicos basados en el concepto de correlación de backflow, Schmidt y Moskowitz [ScMo 90] han propuesto una modificación en la dependencia funcional del factor de correlación de Boys y Handy [BoHa 69a]. Mediante un cálculo Monte Carlo Variacional en el que se optimiza únicamente dicho factor de correlación han comprobado que, para el átomo de Neón, se reproducen, dentro del error estadístico, los resultados que precisan de una optimización de ambos factores en (2.1). Esta simplificación ha permitido trabajar con todos los átomos de 2 a 10 electrones [ScMo 90] así como también con algunos de sus iones negativos y positivos con una precisión similar [MoSc 92].

Otra alternativa de cálculo con funciones factorizadas consiste en simplificar la estructura del factor de correlación mediante una *linealización* del mismo, lo que permite una reducción drástica en el número de diagramas que aparecen en la evaluación del valor esperado del Hamiltoniano y de la norma y el cálculo analítico, en algunos casos, de estas cantidades. La estructura de la función que se obtiene con este procedimiento coincide con la que se logra con otras aproximaciones como por ejemplo el método Coupled-Cluster cuando se exige invariancia rotacional y traslacional [BFBBG 90]. En este caso el factor de correlación se reduce a

$$F(1, 2, \dots, N) = \sum_{i < j} h(r_{ij}) \quad (2.3)$$

La parametrización de estas funciones de correlación y de las correspondientes a los orbitales monoparticulares en términos de gaussianas hace posible el cálculo analítico de todos los diagramas, de forma que no es necesario usar ninguna aproximación que rompa el carácter variacional del método. Sin embargo las funciones gaussianas, que trabajan muy bien en el caso de núcleos y que son utilizadas en el caso de moléculas con

objeto de poder llevar a cabo la resolución analítica de integrales con varios centros, no son muy utilizadas en el caso atómico donde las funciones de Slater, es decir exponenciales, son más eficientes que las anteriores.

Se han planteado distintas preguntas de carácter general que es conveniente intentar responder antes de entrar en un estudio sistemático de todos los átomos. En primer lugar se ha planteado la cuestión de si los resultados dependen de la parametrización que utilicemos para las diferentes componentes de la función de onda prueba. En segundo lugar, y más importante, se plantea la posibilidad de llevar a cabo el cálculo de manera que los orbitales monoparticulares puedan ser optimizados de forma independiente al factor de correlación, y si esta opción de cálculo conduce a resultados similares para las magnitudes en las que estamos interesados en este trabajo a los que se obtienen si la optimización se realiza, simultáneamente, sobre toda la función de onda. Otra cuestión de carácter menor es la relativa a los efectos de una linealización del factor de correlación sobre los resultados. Para obtener unas primeras respuestas a estas cuestiones vamos a realizar un estudio sistemático del átomo de Helio en el que es posible calcular analíticamente con distintas hipótesis que responden a algunas de las cuestiones planteadas.

2.2 Correlaciones factorizadas en el átomo de Helio

El átomo de Helio es el sistema atómico más sencillo no trivial en el que la función de onda y energía de los diferentes estados se han llegado a determinar de forma más precisa. Su sencillez nos va a permitir estudiar y comparar diferentes parametrizaciones de la función de correlación y de la función de campo medio, lo que nos dará una idea de la importancia relativa que tienen las distintas aproximaciones que utilizamos. La forma más general de la función de onda factorizada del estado fundamental de este átomo es

$$\Psi(x_1, x_2) = f(r_{12})\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2.4)$$

donde α y β representan cada una de las proyecciones de espín. Por ser un estado singlete (1S) la función de onda espacial es simétrica. Además, como primera simplificación, impondremos que la correlación angular esté toda contenida en el factor de correlación por lo que la función de campo medio dependerá solo de r_1 y r_2 .

El test más simple acerca de la adecuación de una base gaussiana o una exponencial puede hacerse a nivel Hartree–Fock en el que la función de correlación es la unidad. Un estudio detallado para distintos átomos de los resultados a los que conducen las diferentes parametrizaciones dentro de este modelo puede verse en [Sars 96]. Estos resultados son los siguientes:

- Es posible alcanzar la misma precisión en el valor de las energías utilizando cualquiera de las parametrizaciones mencionadas. Sin embargo el número de parámetros variacionales crece de forma importante al pasar de funciones de Slater a gaussianas.
- La parametrización en exponenciales conduce a una densidad a un cuerpo que se comporta adecuadamente tanto a cortas distancias como asintóticamente. Sin embargo la parametrización gaussiana conduce a una densidad a un cuerpo que ni satisface la condición de cúspide dada por la ecuación (1.7) ni presenta el comportamiento asintótico correcto. Estos inadecuados comportamientos pueden ser parcialmente corregidos utilizando otro tipo de bases [BGS 97a].

A pesar de esto las diferencias que aparecen en la densidad a un cuerpo debido al uso de una u otra parametrización no son importantes como se aprecia en la Figura 2.1.

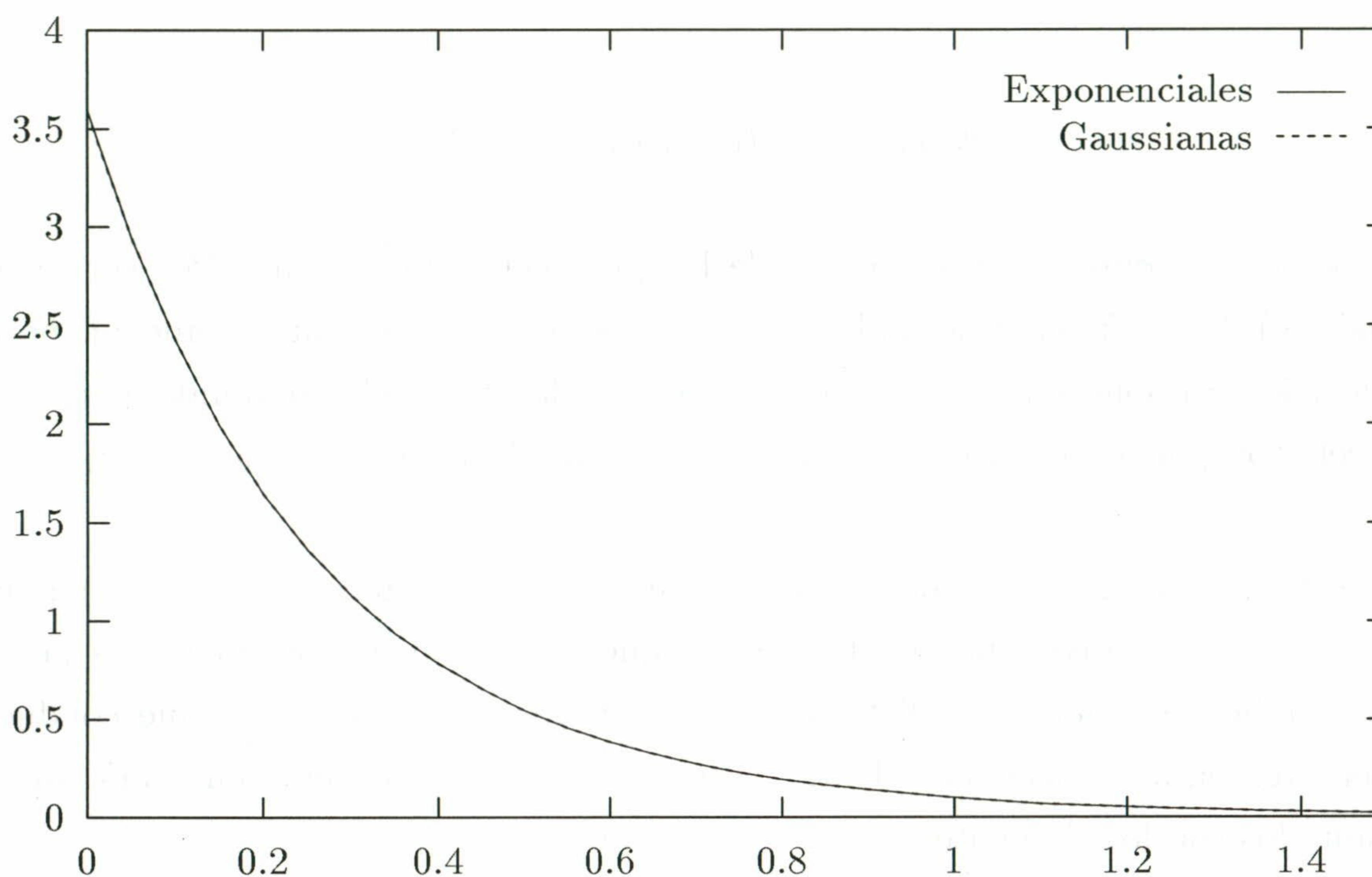


Figura 2.1: *Densidad a un cuerpo para el átomo de Helio en la aproximación HF usando dos parametrizaciones diferentes para desarrollar las soluciones*

Un test más completo lo haremos trabajando con funciones correlacionadas. En este caso son varias las posibilidades que tenemos de elegir las funciones a utilizar. Con respecto a la función de correlación, podemos parametrizarla en términos de exponenciales, gaussianas o incluso polinomios, aunque aquí trabajaremos solo con las dos primeras opciones, de forma que

$$f(r) = 1 + \sum_{k=1}^n b_k \eta_k(r); \quad \eta_k(r) = e^{-\beta_k r^t} \quad (2.5)$$

con $t = 1, 2$ para exponenciales y gaussianas, respectivamente.

Con respecto a la función de campo medio podemos trabajar con la solución Hartree-Fock obtenida en términos de funciones de Slater [ClRo 74], de gaussianas [Part 87, Part 89] o de cualquier otra [BGS 97a] sin cambiar estas funciones en el proceso final

de optimización de la función de correlación, es decir, primero se optimiza la función de campo medio y posteriormente la función de correlación, aproximación FHF. Una segunda opción consiste en tomar la función de campo medio como una función prueba, que varíe simultáneamente con la función de correlación, a determinar con el método variacional. Son varias las opciones que se tienen para $\Phi(r_1, r_2)$, siendo la más simple la llamada función de onda de capa cerrada (CS) [Hyll 29] que se expresa como

$$\Phi_{cs}(r_1, r_2) = \psi_1(r_1)\psi_1(r_2) \quad (2.6)$$

En este caso no se incluyen las denominadas correlaciones radiales por lo que se propuso trabajar con la llamada función de onda de capa abierta (OS) [ShLo 56],

$$\Phi_{os}(r_1, r_2) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) + \psi_2(r_1)\psi_1(r_2) \quad (2.7)$$

De nuevo las funciones $\psi_j(r)$ pueden parametrizarse en términos de exponenciales o de gaussianas.

$$\psi_j(r) = \sum_{k=1}^n d_k \chi_k(r); \quad \chi_k(r) = e^{-\alpha_k r^t}$$

siendo $t = 1, 2$.

Podemos generalizar la estructura de $\Phi(r_1, r_2)$ propuesta en la ecuación (2.7) en la forma

$$\Phi_{gos}(r_1, r_2) = \sum_{n,m} C_{n,m} (\phi_n(r_1)\phi_m(r_2) \pm \phi_m(r_1)\phi_n(r_2)) \quad (2.8)$$

donde el signo \pm da cuenta de estados singletes o tripletes y donde ahora $\phi_n = r^n$. Esta función es la expresión más general posible para la función de onda factorizada, hablando en este caso de función de capas abiertas generalizada (GOS), que mejora a la anterior como aproximación al estado fundamental y que permite, además, obtener de forma sencilla diferentes estados excitados [BGS 97b]. Aunque aquí no trabajaremos con esta opción por no ser fácilmente aplicable a átomos de más electrones sí que mostraremos los resultados que permite obtener por ser éstos los mejores que se pueden

alcanzar con una función de onda factorizada [BGS 97b].

Los resultados que se obtienen para la energía con las diferentes opciones los mostramos en la Tabla 2.1. Se han utilizado tanto la parametrización exponencial (E) como la gaussiana (G) para la función de correlación y para la función de campo medio. En la columna E_c se da el porcentaje de energía de correlación que se obtiene con cada modelo y parametrización.

$f(r_{12})$	$\Phi(r_1, r_2)$	E	E_c
G	FHF (G)	-2.889 307	65.71
E	FHF (E)	-2.889 406	65.95
G	CS (G)	-2.900 270	91.78
E	CS (E)	-2.900 391	92.07
E	OS (E)	-2.903 203	98.76
E	GOS	-2.903 327	99.06
	Exacta	-2.903 724	

Tabla 2.1: *Energía del estado fundamental del átomo de helio usando diferentes parametrizaciones y modelos.*

Son varias las conclusiones que se pueden sacar de esta tabla.

- En primer lugar los resultados que se pueden alcanzar con una parametrización gaussiana son de la misma precisión que los que se alcanzan con una parametrización con exponenciales, tanto en la función de correlación como en la función de campo medio. Sin embargo el número de parámetros utilizados en la primera es mayor.

- El trabajar con la función de onda Hartree–Fock como función de onda de campo medio hace que la energía de correlación que se obtiene apenas supere el sesenta y cinco por ciento de la total. Esto implica que, tal como ya habíamos comentado, los orbitales atómicos en la aproximación Hartree–Fock se ven fuertemente perturbados por la presencia de la función de correlación.
- La posibilidad de variar la función de campo medio simultáneamente con la función de correlación hace que se supere el noventa por ciento de la energía de correlación, incluso con la opción más simple (CS), llegándose a resultados realmente precisos cuando incluimos las correlaciones radiales en la función de campo medio (OS ó GOS). Vemos también que las correlaciones angulares, es decir aquellas que dependen de las ondas p,d,..., pueden tratarse de forma adecuada incluyéndolas todas en $f(r_{12})$.

Estudiemos a continuación los resultados obtenidos para las densidades a uno y dos cuerpos utilizando las diferentes aproximaciones que hemos introducido.

Comencemos ilustrando el efecto de las correlaciones en los orbitales monoparticulares. En la Figura 2.2 representamos la densidad de probabilidad radial a un cuerpo que se obtiene a partir de los orbitales monoparticulares de la función correlacionada, $\Phi_{cs}(r_1, r_2)$, y de los correspondientes a una solución Hartree–Fock.

Como se observa existe una importante modificación de los orbitales monoparticulares por efecto de la función de correlación. Básicamente esta modificación consiste en un incremento de la probabilidad a cortas distancias que compensa el aumento en promedio de la distancia interelectrónica debido a la presencia del factor de correlación, recordemos que la densidad a un cuerpo es una magnitud bien descrita en la aproximación HF.

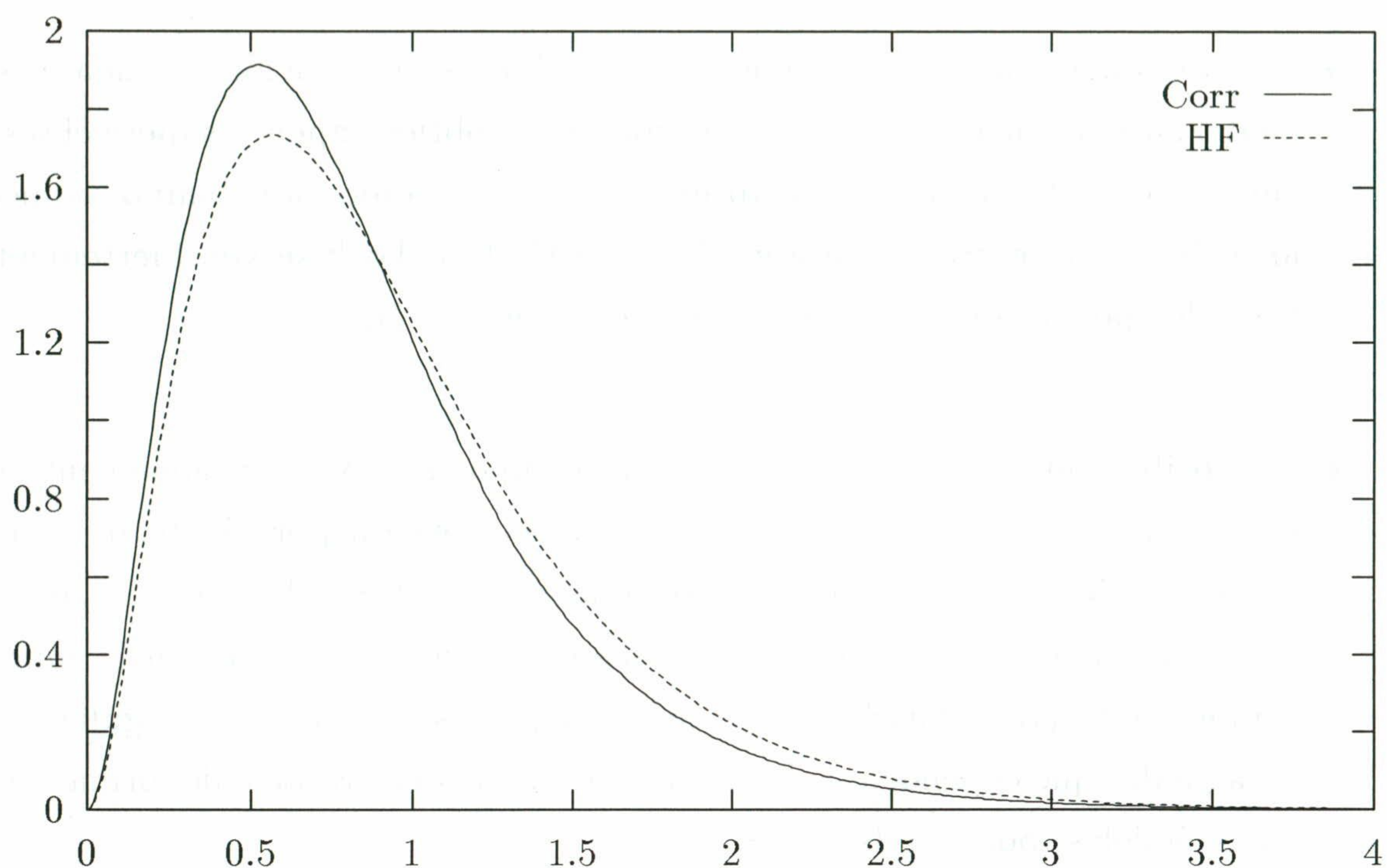


Figura 2.2: Densidad de probabilidad radial obtenida a partir de los orbitales monoparticulares, $\Phi_{cs}(r_1, r_2)$, de la solución correlacionada y de la función de onda Hartree–Fock

Con respecto a la densidad a un cuerpo hay que hacer notar que, al igual que ocurre en la aproximación Hartree–Fock, esta densidad correlacionada no satisface la condición de cúspide dada por la ecuación (1.7) cuando se utiliza una parametrización gaussiana para la función de campo medio. De igual forma su comportamiento asintótico tampoco es el adecuado. Por lo demás las densidades obtenidas usando las diferentes parametrizaciones apenas difieren en aquellas regiones donde son más importantes. En la Figura 2.3 comparamos la densidad radial correlacionada obtenida con exponenciales usando los diferentes modelos y la exacta.

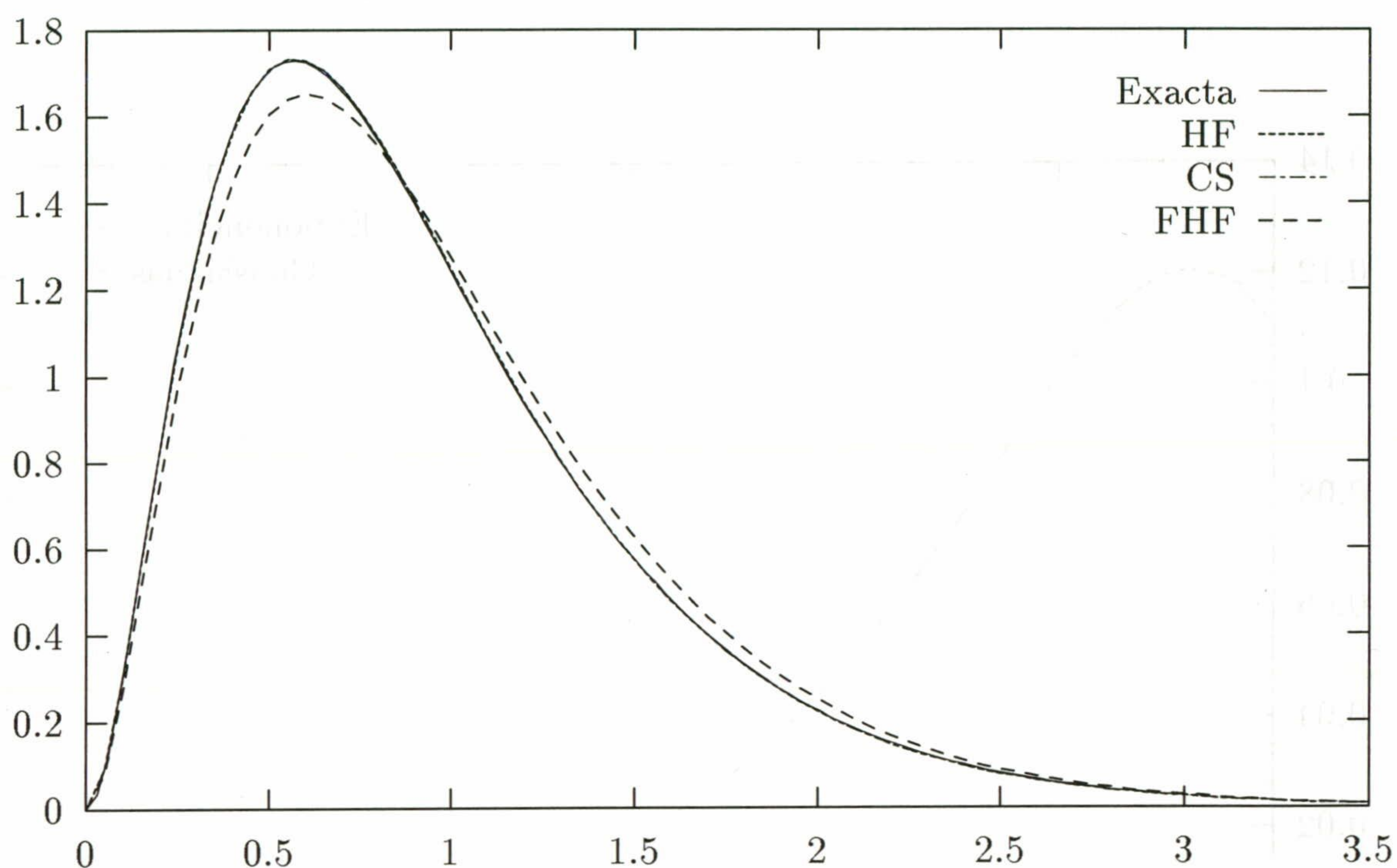


Figura 2.3: Densidad radial del átomo de Helio calculada con las aproximaciones HF, CS y FHF comparadas con la exacta.

Como hemos comentado anteriormente la aproximación HF nos proporciona una buena descripción de esta densidad. Sin embargo al introducir el factor de correlación congelando la parte de campo central se produce una disminución de la misma, pues como observamos previamente los orbitales monoparticulares se modifican de forma relevante al incluir la correlación en la función de onda respecto del caso de la aproximación de campo medio.

Con respecto a la densidad a dos cuerpos hay que hacer notar que aquellas funciones de onda cuya función de correlación se parametrice en términos de gaussianas tampoco verificarán la condición de cúspide a dos cuerpos. En la Figura 2.4 se muestra esta densidad utilizando el modelo CS con las parametrizaciones utilizadas para la función de correlación.

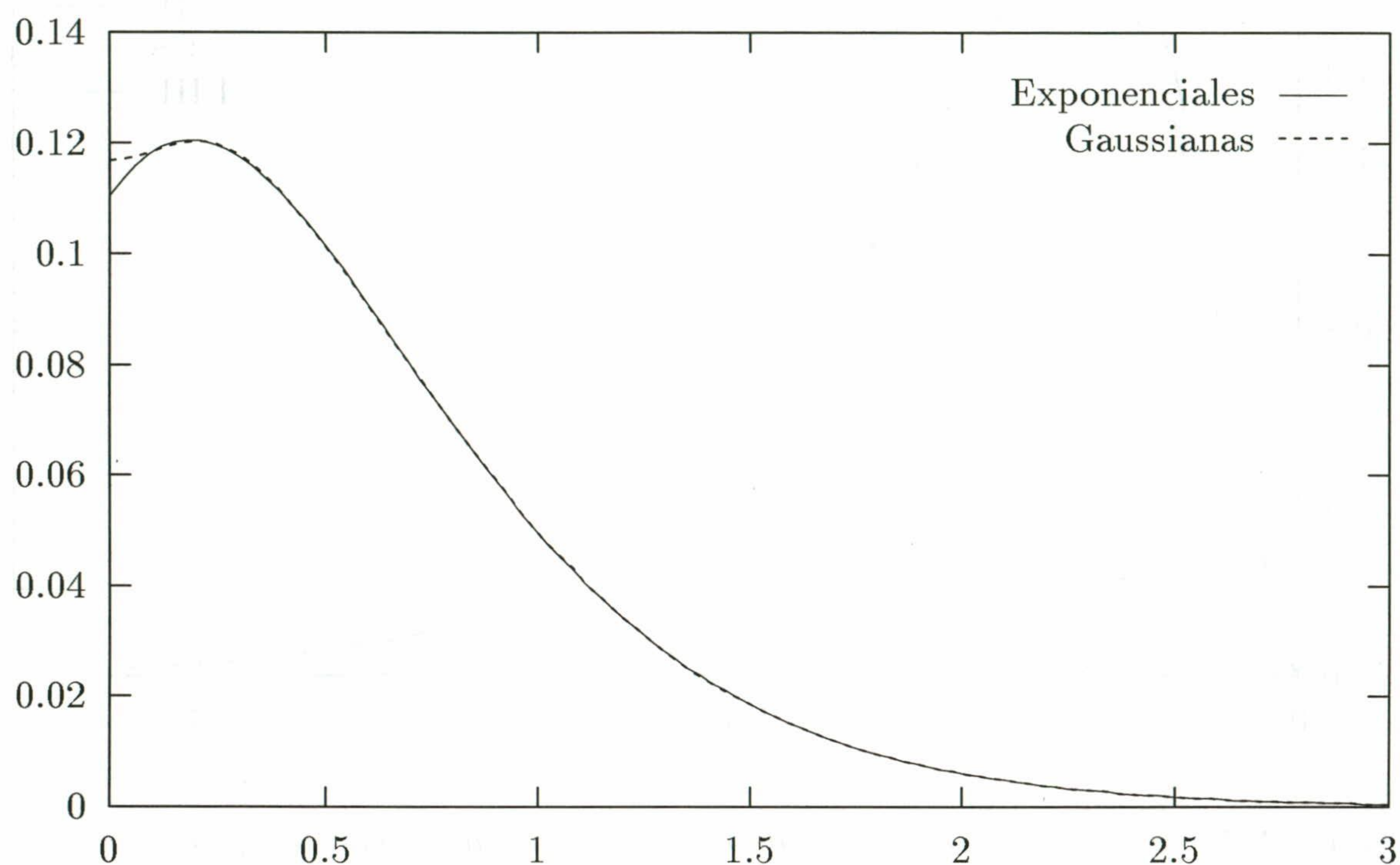


Figura 2.4: Densidad a dos cuerpos en la aproximación CS usando dos parametrizaciones diferentes para desarrollar las soluciones

En esta discusión en torno al átomo de Helio, representamos finalmente en la Figura 2.5 a la densidad a dos cuerpos obtenida usando las diferentes opciones mostradas anteriormente (CS, OS y GOS) comparadas con la densidad Hartree-Fock (HF), con un cálculo que puede considerarse como exacto llevado a cabo con funciones de onda tipo Hylleraas [ABG 95] y con la densidad obtenida fijando como función de campo medio la función de onda Hartree-Fock y variando solo la función de correlación (FHF). También se muestra el resultado obtenido con un cálculo en interacción de configuraciones de tipo s (CI_s) En todas ellas usamos una parametrización exponencial para la función de correlación.

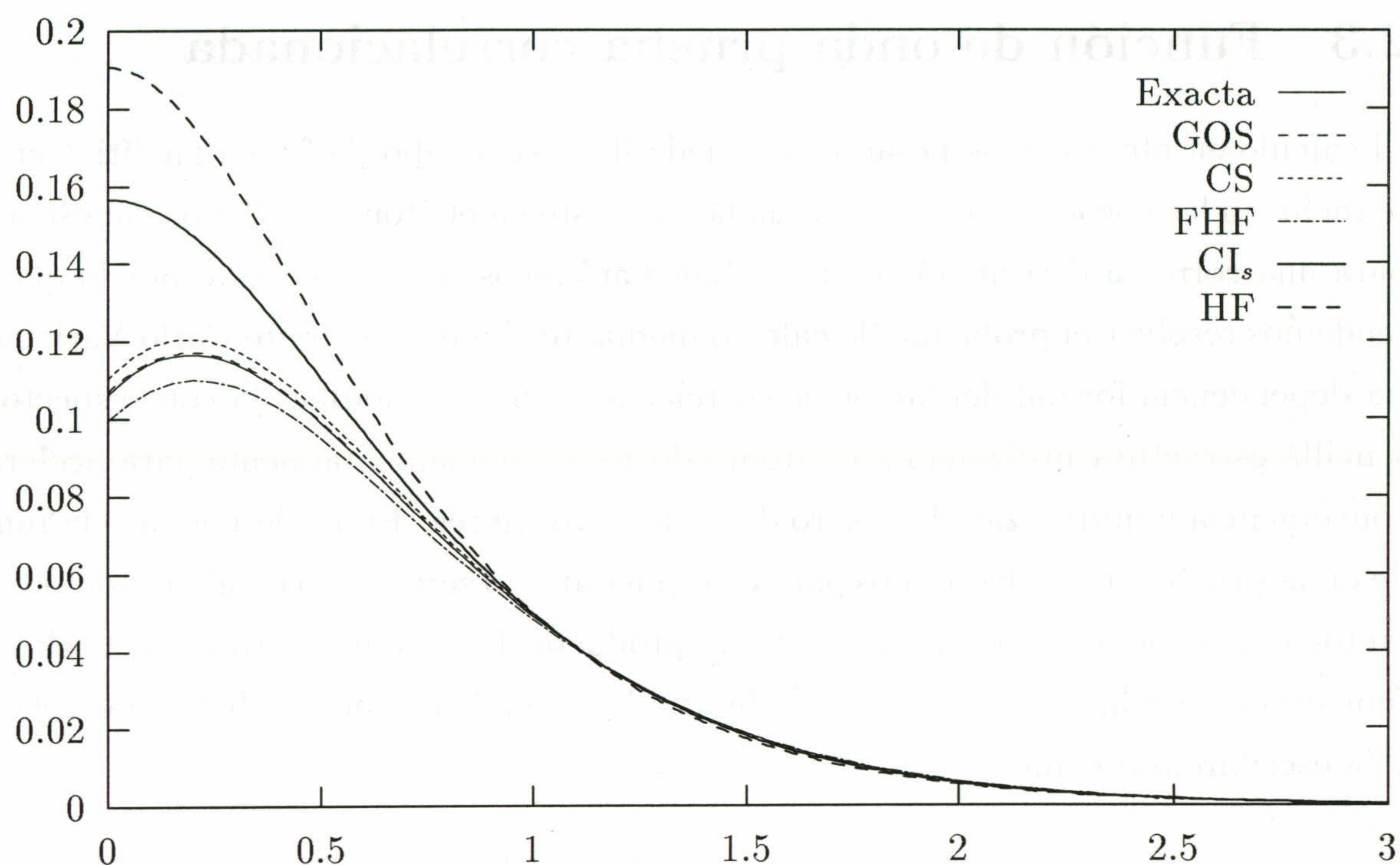


Figura 2.5: Densidad a dos cuerpos para el Helio con distintas aproximaciones

El primer hecho a destacar es la mala predicción que para esta cantidad proporciona la aproximación Hartree–Fock. Las opciones OS y GOS se superponen a la solución exacta mientras que la CS es la que difiere un poco sobre todo a cortas distancias.

Este estudio sobre el átomo de Helio muestra como una adecuada inclusión de las correlaciones dinámicas tiene importantes consecuencias no solo sobre la energía del sistema sino también sobre cantidades tan relevantes como la densidad a dos cuerpos, además de cambiar de forma significativa los orbitales monoparticulares de la aproximación Hartree–Fock. Es de esperar que el comportamiento de átomos más pesados sea cualitativamente similar.

2.3 Función de onda prueba correlacionada

El cálculo en átomos más pesados no puede llevarse a cabo de forma analítica cuando se incluyen las correlaciones que, como hemos visto en el átomo de Helio, son esenciales para una correcta descripción de los estados atómicos, siendo por esto por lo que pretendemos resolver el problema de cálculo mediante el método Monte Carlo Variacional. La dependencia formal del factor de correlación debe ser modificada con respecto a la sencilla estructura utilizada en el átomo de Helio, fundamentalmente para acelerar la convergencia y minimizar el número de parámetros libres. En cualquier caso la función de onda prueba que utilizaremos para cualquier átomo será, salvo en algunos casos concretos que se detallarán más adelante, el producto de la solución Hartree–Fock y una función de correlación que incluirá, además de dependencia en las distancias relativas, y la escribiremos como

$$\Psi = F \Phi_{HF} = \left(\prod_{i < j} f_{ij} \right) \Phi_{HF} \quad (2.9)$$

Son varias las elecciones posibles de la función de correlación que satisfacen los requisitos anteriores [UWW 88a, UWW 88b, HSL 90, FlSa 95, FiUm 96, AlCo 97]. La que hemos utilizado en el presente trabajo está basada en la propuesta por Boys y Handy [BoHa 69b, Hand 69] la cual ha sido usada recientemente para el estudio de átomos [ScMo 90] e iones [MoSc 92] desde 2 a 10 electrones. Su forma explícita es

$$f_{ij} = e^{U_{ij}}$$

siendo

$$U_{ij} = \sum_{k=1}^{N_c} c_k (\bar{r}_i^{m_k} \bar{r}_j^{n_k} + \bar{r}_i^{n_k} \bar{r}_j^{m_k}) \bar{r}_{ij}^{o_k} \quad (2.10)$$

y donde \bar{r}_i , \bar{r}_{ij} son las denominadas variables escaladas, que hacen que mejore la rapidez con la que los resultados convergen [FiUm 96, AlCo 97]

$$\bar{r}_i = \frac{b r_i}{1 + b r_i}, \quad \bar{r}_{ij} = \frac{d r_{ij}}{1 + d r_{ij}} \quad (2.11)$$

Los parámetros b y d representan el inverso del rango efectivo de las correlaciones y los tomaremos iguales a 1 ya que su valor no influye significativamente en los valores de la energía obtenidos [ScMo 90]. Los coeficientes c_k serán los parámetros libres de nuestro modelo que fijaremos variacionalmente. Los parámetros m_k , n_k y o_k son números enteros positivos. Los términos con m y n nulos representan correlaciones electrón-electrón; los términos con o nulo y n ó m distintos de cero son correlaciones electrón-núcleo, y son las encargadas de compensar los cambios en los orbitales monoparticulares. Finalmente, los términos a tres cuerpos, electrón-núcleo-electrón nos dan una mayor flexibilidad en nuestro cálculo variacional, incrementando la precisión de los resultados. Su inclusión ha sido motivada físicamente imponiendo la conservación local de la corriente e interpretándolos como una correlación de backflow de unos electrones con respecto de otros [ScMo 90].

La parametrización concreta con la que trabajaremos es la incluida en las Tabla 2.2 que da cuenta de las funciones de onda que hemos denominado Ψ_4 , Ψ_7 , Ψ_9 y Ψ_{17} . La primera de ellas, Ψ_4 , se construye con las cuatro primeras configuraciones mostradas en la Tabla 2.2; la segunda, Ψ_7 , se obtiene añadiendo las tres siguientes configuraciones a las cuatro anteriores, y, de forma análoga, Ψ_9 y Ψ_{17} .

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
m_k	0	0	0	0	2	3	4	2	2	2	4	2	4	6	4	2	2
n_k	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0	0	2	0	0	2	0
o_k	1	2	3	4	0	0	0	0	2	2	2	4	2	2	4	4	6

Tabla 2.2: Parametrización del factor de correlación para las funciones Ψ_4 , Ψ_7 , Ψ_9 y Ψ_{17}

La función de onda Ψ_4 incluye una función de correlación que depende solamente de la distancia interelectrónica con lo que se tienen en cuenta las correlaciones electrón-

electrón. En la segunda función de onda, Ψ_7 , se incluye la dependencia en las coordenadas r_i de forma que también entran en juego las correlaciones electrón-núcleo. No se incluye el término con m_k o n_k igual a 1 y $o_k = 0$ debido a que la función de onda modelo con la que trabajamos es la solución Hartree-Fock del problema que ya cumple de forma muy precisa la condición de cúspide electrón-núcleo, y si no variamos la función de onda modelo la única posibilidad de que se siga verificando dicha condición es no incluir términos lineales en r_i . La función de onda Ψ_9 incluye todas las configuraciones anteriores y añade las correlaciones electrón-electrón-núcleo, las cuales juegan un papel muy importante en la correcta descripción del sistema correlacionado [ScMo 90, AlCo 97]. Finalmente, para llevar a cabo un estudio de la convergencia de las funciones de onda utilizadas, hemos trabajado con Ψ_{17} , que es la función de onda en el orden siguiente cuando se incluye la correlación de backflow. Los resultados, que más tarde analizaremos, muestran que esta forma de elegir las diferentes aproximaciones a la función de onda exacta del sistema converge adecuadamente en lo que a energías se refiere.

Como se observa, la función de correlación es el producto de un conjunto de factores, cada uno de ellos involucrando exclusivamente a dos electrones, despreciando la posibilidad de correlacionar tres de ellos o más simultáneamente. Las correlaciones de backflow incluyen correlaciones a tres cuerpos (electrón-electrón-núcleo), y éstas son las únicas a tres cuerpos empleadas en el presente trabajo, no habiéndose incluido las correlaciones electrón-electrón-electrón porque, como ha sido puesto de manifiesto por varios autores [UWW 88b, FiUm 96], es muy poco probable que tres electrones estén cerca debido al principio de exclusión de Pauli ya que al menos dos de ellos tendrán el mismo valor de la tercera componente de espín por lo que es de esperar que apenas contribuyan a la energía total del sistema.

Han sido varias las razones que han motivado nuestra elección del factor de correlación aunque existen en la literatura otras formas para el mismo [UWW 88a, UWW 88b,

HSL 90, FlSa 95, FiUm 96, AlCo 97]. Por una parte se encuentra su relativa sencillez, que permite utilizarlo como integrante de la función de onda prueba para átomos de hasta dieciocho electrones (hasta ahora ha sido utilizada para describir los átomos desde el Helio al Neón [ScMo 90] y diferentes iones [MoSc 92]). Por otra parte hay que hacer notar que, a pesar de que alguna de las otras parametrizaciones generalizan a la empleada aquí, los resultados en aquellos átomos donde se puede comparar (Helio, Litio, Berilio y Neón) tienen la misma precisión, a igual número de parámetros variacionales. La razón es que las correlaciones dinámicas que incluyen son las mismas y en todos los casos se consideran correlaciones de hasta tres cuerpos, incluyendo términos para describir las correlaciones electrón-electrón, electrón-núcleo y electrón-electrón-núcleo. Así pues, esta parametrización es la adecuada para los objetivos de la presente memoria: obtener funciones de onda suficientemente precisas y compactas que contengan los efectos físicos más importantes de las correlaciones en átomos para poder abordar la construcción de las distintas densidades. Así, con nueve parámetros variacionales se puede obtener del orden del 80% de la energía de correlación, mientras que, por ejemplo, los cálculos en interacción de configuraciones necesitan un número muy elevado de ellas para obtener un 90% de la misma.

Desde un punto de vista técnico, el uso de este factor de correlación, con una dependencia exponencial en los parámetros variacionales, hace que todas las derivadas respecto de los mismos se evalúen sin un coste computacional elevado para cada una de las configuraciones seleccionadas en el paseo aleatorio, lo que será muy ventajoso para llevar a cabo el proceso de minimización.

En el caso de que la función de onda modelo con la que se trabaje no sea la proporcionada por el método Hartree-Fock y, por tanto, no cumpla la condición de cúspide electrón-núcleo, será necesario incluir en la función de correlación F a la configuración $(m_k, n_k, o_k) = (1, 0, 0)$ que haga que la función de onda total sea más flexible a la hora de verificar dicha condición de cúspide, haciendo que la función de correlación tenga 8,

10 y 18 parámetros variacionales en vez de 7, 9 y 17, y denotaremos a las funciones de onda por Ψ_8 , Ψ_{10} y Ψ_{18} , respectivamente.

Capítulo 3

MÉTODO MONTE CARLO VARIACIONAL

3.1 Método Monte Carlo

Bajo el nombre de métodos Monte Carlo (MC) se engloban un conjunto de técnicas que, mediante el uso de procedimientos estadísticos, tratan de resolver problemas de cálculo de cantidades de naturaleza diversa. Descripciones generales y detalladas de métodos MC las podemos encontrar en [KaWh 86, Guar 88] y una recopilación reciente de su aplicación a problemas de física atómica y molecular en [HLR 94].

Se han aplicado dos tipos de técnicas MC al problema de la determinación de la estructura atómica y molecular. La primera engloba los métodos conocidos como Diffusion Monte Carlo (DMC) o Green Function Monte Carlo (GFMC) y consiste en la integración directa de la ecuación de Schrödinger, proporcionando como resultados la energía del sistema y la distribución de probabilidad que representa la función de onda como un conjunto aleatorio de puntos. Son métodos iterativos que se van aproximando exponencialmente a la solución y que, salvo errores estadísticos, son exactos. La segunda técnica es la denominada Monte Carlo Variacional (MCV), que consiste en aplicar técnicas MC

para evaluar los valores esperados que aparecen cuando se usa el método variacional. Este método parte de una función de onda prueba de forma que, en general, no proporciona la energía exacta del sistema sino una cota superior a la misma. La ventaja de este procedimiento radica en la flexibilidad de los métodos MC para evaluar integrales multidimensionales, lo que permite usar funciones de onda prueba muy generales que pueden conducir a una buena estimación de la energía. Además, el disponer de una parametrización analítica de la función de onda facilita el cálculo de las distintas propiedades de los sistemas físicos en los que se está interesado.

3.2 El Principio Variacional

Si Ψ_0 es la función de onda que describe al estado fundamental del sistema, entonces la energía E_0 de dicho estado viene dada por

$$E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}$$

Por otra parte, si Ψ es una función arbitraria perteneciente al dominio del Hamiltoniano H del sistema, puede demostrarse que la cantidad, llamada también cociente de Rayleigh-Ritz,

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.1)$$

es una cota superior a la energía E_0 del estado fundamental. Esta cota coincide con el valor exacto si Ψ es la función de onda exacta del estado fundamental del sistema.

El Principio Variacional no especifica la forma de la función de onda prueba y lo único que exige es que pertenezca al dominio del correspondiente hamiltoniano del sistema y que verifique las condiciones de simetría impuestas por la estadística. El procedimiento usual es tomar dicha función dependiente de un conjunto de parámetros libres de forma que el funcional $E[\Psi]$ pueda minimizarse con respecto a ellos, obteniendo en este caso

la mejor de las funciones como aquella que satisface la condición de extremo.

El problema fundamental en la aplicación del Método Variacional es el cálculo de las diferentes integrales que aparecen en el funcional dado por la ecuación (3.1). Así pues, la utilización de diferentes expresiones analíticas para la función de onda Ψ está limitada por la exigencia de que las integrales anteriores se puedan resolver fácilmente.

En sistemas coulombianos la función de onda exacta debe cumplir las condiciones de cúspide electrón-núcleo y electrón-electrón que ligan el valor de la función de onda y de su primera derivada en los puntos $r_i = 0$ y $r_{ij} = 0$ y que se traducen en las relaciones dadas por las ecuaciones (1.7) y (1.12) para las densidades a uno y dos cuerpos. Es conocido que la capacidad de la función de onda prueba para reproducir este comportamiento está directamente relacionado con la convergencia de la base empleada y por tanto su precisión en la estimación de la energía [Hill 85, MUSM 91] en un desarrollo finito. Este hecho ha sido estudiado para átomos a nivel HF, (en el que la función de onda prueba no depende explícitamente de las coordenadas interelectrónicas r_{ij}), usando distintas opciones para desarrollar la solución con diferentes propiedades analíticas, realizando un estudio comparativo sobre distintas propiedades medias [BGS 97a]. En el caso de que la función de onda prueba incluya explícitamente una dependencia lineal en r_i y en r_{ij} , con objeto de poder verificar las condiciones de cúspide electrón-núcleo y electrón-electrón respectivamente, van a aparecer integrales a más de dos cuerpos que hacen que el problema técnico se complique notablemente dificultando la aplicabilidad del método variacional, excepto en el caso de sistemas helioides y sistemas de tres partículas donde solo aparecen integrales a dos cuerpos y en los que se han podido obtener resultados variacionales muy precisos [Peke 62, FHM 84, ABGS 97]. También en el átomo de Litio ha sido posible realizar cálculos variacionales muy precisos [King 91, YaDr 95] ya que se han desarrollado técnicas numéricas muy eficaces para la evaluación de las integrales que aparecen [PoKi 94, DrYa 95], aunque también se conocen fórmulas analíticas para la evaluación de las mismas [FrHi 87, Remi 91, Harr 97] que, en general, son más com-

plicadas de utilizar.

En el caso de átomos de pocos electrones (hasta Berilio), otros autores han optado por modificar la dependencia funcional en la distancia entre partículas usando funciones de tipo gaussiano [KoAd 91], lo que permite evaluar analíticamente todas las integrales que aparecen aunque, al no poder reproducir la condición de cúspide (la derivada de una gaussiana en el origen es cero), se requieren desarrollos con un elevado número de parámetros variacionales no lineales (10^4 para el Berilio) lo que también complica el problema [KCR 95].

En átomos más pesados, y con el objeto de obviar este tipo de complicaciones numéricas asociadas a la evaluación de las integrales, se han desarrollado fundamentalmente los cálculos en interacción de configuraciones, en los que el comportamiento de la función de onda a cortas distancias interelectrónicas solo es reproducido asintóticamente, provocando una lenta convergencia de los mismos. Como ya hemos comentado en los Capítulos anteriores también se ha acudido a la utilización de otras técnicas aproximadas [Hand 69, CKP 92], y a desarrollar diversos esquemas de cálculo tales como el método de pares correlacionados [SzBy 67, VHS 70, JaMa 80], Coupled Cluster [PuBa 82, JMSZ 84, LiMo 86], superposición de configuraciones correlacionadas [SiHa 71, ClHa 76, PeWo 96, BKL 98] o aplicar esquemas perturbativos [TKK 91].

La utilización del método Monte Carlo Variacional permite obviar muchos de los problemas técnicos asociados al cálculo de las integrales involucradas en el problema variacional, lo que permitirá la utilización de funciones de onda explícitamente correlacionadas, de forma que la convergencia de los resultados será mejor que la obtenida con métodos basados en teoría de perturbaciones de muchos cuerpos o los cálculos en interacción de configuraciones, ya que permite trabajar directamente con funciones explícitamente correlacionadas en la forma que físicamente se considere más adecuada pues el principal problema, el del cálculo de las integrales necesarias, está en la práctica resuelto aunque,

como veremos más adelante, también presenta dificultades de otro tipo.

3.3 El Principio Variacional y el Método Monte Carlo

3.3.1 Cuadratura Monte Carlo. Algoritmo de Metropolis

Los fundamentos de la cuadratura Monte Carlo se encuentran detallados en un gran número de trabajos entre los que destacamos las referencias [KaWh 86, Guar 88, HLR 94], de forma que solo los describiremos brevemente centrandonos en los aspectos relacionados con su implementación.

La aproximación Monte Carlo para una integral multidimensional de la forma

$$\langle f; \omega \rangle = \frac{\int_V d\tau \omega(\tau) f(\tau)}{\int_V d\tau \omega(\tau)} \quad (3.2)$$

donde $\omega(\tau)$ es una densidad de probabilidad, es decir, positiva en el dominio de integración V , es

$$\langle f; \omega \rangle_T = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^T f(\tau_k) \quad (3.3)$$

donde $\{\tau_1, \dots, \tau_T\}$ es un conjunto de T puntos de V aleatoriamente generados y distribuidos de acuerdo con la distribución de probabilidad $\omega(\tau)$. Para estimar la diferencia entre $\langle f; \omega \rangle_T$ y el valor exacto distribuiremos los puntos en M subconjuntos cada uno de ellos con $K = T/M$ puntos y calcularemos la desviación standard del valor medio de la función en cada uno de los subconjuntos que, de acuerdo con el teorema del límite central, es

$$\sigma_{M,K}(\langle f; \omega \rangle) = \left[\frac{1}{M-1} \sum_{m=1}^M \left(\langle f^2; \omega \rangle_{K,m} - \langle f; \omega \rangle_{K,m}^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

siendo $\langle \rangle_{K,m}$ el valor esperado en el bloque m trabajando con K pasos. Esta cantidad nos proporciona el error estadístico, de forma que la probabilidad de que $\langle f; \omega \rangle$

se sitúe dentro de $\langle f; \omega \rangle_T \pm \sigma_{M,K}(\langle f; \omega \rangle)$ es ~ 0.68 y dentro de $\langle f; \omega \rangle_T \pm 2 \sigma_{M,K}(\langle f; \omega \rangle)$ es ~ 0.95 . Se cumple que el resultado Monte Carlo converge al valor exacto de la integral en el límite $T \rightarrow \infty$.

Una de las primeras dificultades que aparecen en la aplicación del método es la de generar un conjunto de puntos en V distribuidos aleatoriamente de acuerdo con la función de distribución $\omega(\tau)$ fijada previamente. Un método ampliamente utilizado es el conocido algoritmo de Metropolis [MR.. 53] y consiste en seguir un camino aleatorio $\{X_1, \dots, X_T\}$ determinado por la función de distribución. El procedimiento es el siguiente: partiendo de un punto de V elegido aleatoriamente se calcula el valor de la función de distribución en él. Se modifica, también al azar, una de sus coordenadas, tomando para ello un número distribuido uniformemente entre -1 y 1, multiplicándolo por un parámetro de escala, δ , previamente elegido y sumando el resultado al valor antiguo de la coordenada, fijando de esa forma un nuevo punto. Una vez obtenido el nuevo punto se calcula en él la función de distribución y si es mayor que el valor en el punto anterior, se acepta como nuevo punto del camino aleatorio, tomándose como nuevo punto de partida para el siguiente movimiento. Si el valor de la función de distribución es menor en el nuevo punto pero el cociente entre dicho valor en el punto nuevo y en el antiguo es mayor que un nuevo número aleatorio que elegimos de acuerdo a una distribución uniforme entre 0 y 1 también se acepta el movimiento. Si no se verifica ninguna de las condiciones anteriores, el paso es rechazado y se procede a modificar otra de las coordenadas del punto. Este algoritmo se repite un número elevado de veces para todas las coordenadas. El parámetro δ depende de las dimensiones del sistema, y se fijará atendiendo al número de puntos aceptados y rechazados una vez finalizado el muestreo. Cuando δ es pequeño respecto del valor óptimo, se aceptan muchos pasos pero hay que hacer demasiados movimientos para recorrer todo el espacio y se generan grandes correlaciones entre los puntos del camino. Por el contrario, si es demasiado grande, hay muchos puntos rechazados con lo que se puede permanecer mucho tiempo en una posición. Así pues el valor del paso δ debe ser fijado en cada sistema de forma que los puntos aceptados

oscilen entre un 50 y un 70% del total de movimientos, porcentaje que, empíricamente, se ha mostrado como el más eficiente.

3.3.2 Algoritmo de Metropolis y Determinantes de Slater

La función de onda prueba es el producto de la función de correlación, F , y la función modelo, Φ , que contiene los grados de libertad de espín y que puede expresarse como un determinante de Slater. Esta forma particular de la función de distribución no modifica el algoritmo de Metropolis pero plantea problemas técnicos como es el del muestreo de una variable discreta como el espín o el problema computacional que supone evaluar un determinante. En los siguientes apartados vamos a detallar cómo se han resuelto estos dos extremos.

Muestreo en el espacio de espín

Los estados monoparticulares $|\phi_\alpha\rangle$ con los que construimos el determinante de Slater son de la forma $|\varphi_\alpha\rangle |\chi_\alpha\rangle$, correspondientes a la parte espacial y de espín respectivamente. Como vamos a trabajar en representación de posiciones usaremos la función de onda monoparticular, que nos da la amplitud de probabilidad de que la partícula representada por el estado anterior esté en la posición \vec{r} y con tercera componente de espín σ y que viene dada por la proyección

$$\phi_\alpha(\vec{r}, \sigma) = \langle \vec{r} \sigma | \varphi_\alpha \chi_\alpha \rangle \quad (3.5)$$

cuyo valor es $\varphi_\alpha(\vec{r})$ si la partícula está en la posición \vec{r} con componente magnética de espín σ y cero en caso contrario.

Cuando tenemos un sistema de N partículas, la función de onda viene dada por

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \langle \vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N | \Psi \rangle \quad (3.6)$$

que nos da la amplitud de probabilidad de que la partícula i -ésima este en \vec{r}_i con espín σ_i , $i = 1, \dots, N$.

A lo largo del camino aleatorio, situamos las partículas en configuraciones del tipo $\langle \vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N |$ y calculamos la probabilidad de que el sistema se encuentre en la misma. Para ello, hemos de evaluar el determinante de Slater que nos proporciona, junto con el factor de correlación F , el valor de la función de onda en ese punto del espacio de configuración. En cuanto al determinante, en cada posición de la columna i -ésima colocamos la proyección de cada uno de los estados monoparticulares $|\phi_\alpha\rangle$ sobre $\langle \vec{r}_i, \sigma_i |$, lo que nos dará tantos ceros como estados haya con tercera componente de espín opuesta a σ . Un muestreo en el espacio de espín consiste en modificar dicha tercera componente lo que se traduce en un reordenamiento de las filas del determinante pues el número de estados con espín hacia arriba y hacia abajo se mantiene constante durante todo el proceso, y, en consecuencia, el movimiento en espín solo altera el signo del determinante, que no tiene efecto sobre la función de distribución, y que implica que podemos fijar inicialmente los espines de las partículas y modificar en el camino aleatorio las coordenadas espaciales.

Una forma conveniente de organizar las filas del determinante de Slater, formadas por las funciones de onda monoparticulares, es agrupándolas por espines. Es decir, las primeras N_u filas corresponden a los N_u orbitales con espín hacia arriba, y las N_d segundas a los N_d orbitales con espín hacia abajo. Con ésto, nuestro determinante $N \times N$, con $N = N_u + N_d$ se factoriza en dos determinantes $N_u \times N_u$ y $N_d \times N_d$ con el consecuente ahorro de tiempo de cálculo. Por tanto, si $\Phi(1, \dots, N)$ es el determinante de Slater, lo expresamos

$$\Phi(1, \dots, N) = \Phi_u(1, \dots, N_u) \Phi_d(N_u + 1, \dots, N) \quad (3.7)$$

donde $\Phi_u(1, \dots, N_u)$ ($\Phi_d(N_u + 1, \dots, N)$) es un determinante de Slater donde situamos las partículas numeradas con los índices $1, \dots, N_u$ ($N_u + 1, \dots, N$) en los N_u (N_d) esta-

dos ocupados con tercera componente de espín hacia arriba (abajo).

Cálculo con determinantes

La potencia del método MC radica en tomar un número muy elevado de puntos en el camino aleatorio, evaluando en cada uno de ellos la función a integrar que, en nuestro caso, contiene un determinante. El número de operaciones involucradas en la evaluación de un determinante es N^2 de forma que la presencia del mismo ralentizaría el proceso de cálculo. Ceperley, Chester y Kalos [CCK 76] han propuesto un algoritmo que reduce el número de operaciones a N aprovechando los siguientes factores: salvo para la primera elección del punto, no se necesita el valor del determinante sino el cociente entre dos determinantes y, además, cuando se modifican las coordenadas de una partícula, solo cambia la columna del determinante asociada a la misma. Estas dos circunstancias llevaron a plantear el siguiente procedimiento.

En el primer punto se calcula en la forma habitual el determinante Φ y todos los cofactores $C_{i\alpha}$, esto es, los valores de los determinantes de las matrices resultantes de eliminar la columna i -ésima y la fila correspondiente al estado dado por α , de forma que se puede desarrollar el determinante por la columna correspondiente a cualquier partícula, por ejemplo aquella cuya coordenada va a ser cambiada en el siguiente movimiento,

$$\Phi[\vec{r}_i] = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r}_i) \quad (3.8)$$

donde la suma corre sobre todos los estados ocupados. Una vez propuesto el movimiento

$$\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_i + \vec{\xi}_i \quad (3.9)$$

el valor del determinante en el nuevo punto, $\tilde{\Phi}$, se puede calcular, dado que los cofactores son los mismos que antes, como

$$\Phi[\vec{r}_i + \vec{\xi}_i] = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r}_i + \vec{\xi}_i) \quad (3.10)$$

de manera que el cociente entre ambos determinantes, q , que determina si se acepta o no el movimiento es

$$q = \sum_{\alpha} \bar{C}_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r}_i + \vec{\xi}_i) \quad (3.11)$$

donde $\bar{C}_{i\alpha}$ son los cofactores normalizados, es decir

$$\bar{C}_{i\alpha} = \frac{C_{i\alpha}}{\Phi[\vec{r}_i]} \quad (3.12)$$

Ahora bien, cada vez que un movimiento es aceptado los cofactores se deben actualizar para emplearlos en la determinación de la probabilidad en el siguiente paso, (Eq. 3.11), utilizando para ello las siguientes relaciones

$$\bar{C}_{i\alpha} \rightarrow \frac{\bar{C}_{i\alpha}}{q}, \quad \alpha = 1, \dots, N \quad (3.13)$$

$$\bar{C}_{j\alpha} \rightarrow \bar{C}_{j\alpha} - \frac{\bar{C}_{i\alpha}}{q} \sum_{\beta} \bar{C}_{j\beta} \phi_{\beta}(\vec{r}_i), \quad \alpha = 1, \dots, N; \quad j \neq i \quad (3.14)$$

3.3.3 Funciones de onda monoparticulares

La forma usual de expresar las funciones de onda monoparticulares es como producto de una función radial y un armónico esférico

$$\phi_{\alpha}(\vec{r}_i) = \phi_{nl}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (3.15)$$

lo que supone trabajar con funciones complejas que aumentan el tiempo de cálculo y las dificultades de tipo técnico del mismo. Es posible, sin embargo, trabajar únicamente con magnitudes reales en los casos concretos que abordamos en este trabajo. Si nos centramos en el estudio del estado fundamental de átomos de hasta 18 electrones, nos estamos limitando a configuraciones que, en el estado fundamental, solo tienen orbitales

de tipo s y p . Los orbitales de tipo s están representados por funciones reales, mientras que los orbitales de tipo p son complejos debido a los armónicos esféricos, los cuales, en coordenadas cartesianas, se expresan como

$$Y_{10}(\hat{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

$$Y_{1\pm 1}(\hat{r}) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r}$$

de forma que diferentes combinaciones lineales de ellos dentro del subespacio $l = 1$ conducen a funciones reales. Como la parte de la función de onda que toma valores complejos es un determinante de Slater formado con los orbitales monoparticulares, el valor del mismo no se modifica si alguna de sus filas se cambia por una combinación lineal de las mismas. Por consiguiente, podemos tomar como orbitales monoparticulares para la onda p las funciones

$$\begin{aligned} \phi_{n1x}(\vec{r}) &= \phi_{n1}(r) \frac{x}{r} \\ \phi_{n1y}(\vec{r}) &= \phi_{n1}(r) \frac{y}{r} \\ \phi_{n1z}(\vec{r}) &= \phi_{n1}(r) \frac{z}{r} \end{aligned} \quad (3.16)$$

3.3.4 Energía Local

Para aplicar el método MC a la evaluación del cociente de Rayleigh-Ritz dado por la ecuación (3.1), lo expresaremos de forma que tenga la misma estructura que la ecuación (3.2), es decir

$$E[\Psi] = \frac{\int_V d\tau \omega(\tau) E_L(\tau)}{\int_V d\tau \omega(\tau)} \quad (3.17)$$

donde τ representa todas las coordenadas de las partículas. Para las funciones w y E_L tomamos

$$\omega(\tau) = |\Psi(\tau)|^2, \quad E_L(\tau) = \frac{H \Psi(\tau)}{\Psi(\tau)} \quad (3.18)$$

la distribución $\omega(\tau)$ es la que marca el camino aleatorio a seguir según el algoritmo de Metropolis descrito previamente. En cada uno de los puntos τ_s del espacio de configuración del sistema que sean aceptados se calcula la energía local $E_L(\tau_s)$ definida en la ecuación anterior, de forma que tras T movimientos agrupados en M bloques con $K = T/M$ puntos cada uno, la estimación MC de la energía es

$$E_{MC} = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^T E_L(\tau_k) \quad (3.19)$$

y tomamos como varianza o error estadístico

$$\sigma_{MC}^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{m=1}^M (E_m - E_{MC})^2 \quad (3.20)$$

donde E_m es el valor de la energía media en el bloque m .

Para calcular la energía local, $E_L(\tau)$, hemos de especificar el Hamiltoniano H que, en nuestro caso, corresponde al hamiltoniano electrostático en un marco no relativista en el que se hace la aproximación de núcleo puntual con masa infinita y que es

$$H = T + V = T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.21)$$

donde se han empleado unidades atómicas, Z es la carga nuclear, r_i es la distancia del electrón i -ésimo al núcleo y r_{ij} la distancia entre los electrones i y j -ésimo.

Así pues la energía local es $E_L(\tau) = T_L(\tau) + V_L(\tau)$, con $V_L(\tau) = V$, mientras que la energía cinética local (ECL) las describimos como

$$T_L(\tau) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2 \Psi(\tau)}{\Psi(\tau)}$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left\{ \nabla_i^2 \ln \Psi(\tau) + (\vec{\nabla}_i \ln \Psi(\tau))^2 \right\} \quad (3.22)$$

Expresar la ECL en términos de derivadas logarítmicas es especialmente útil dada la estructura de Ψ en nuestro caso, ya que si usamos su forma explícita dada por la ecuación (2.9), podemos escribir $T_L(\tau)$ como

$$T_L(\tau) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\nabla_i^2 \Phi}{\Phi} + \nabla_i^2 \ln F + (\vec{\nabla}_i \ln F)^2 + 2 \vec{\nabla}_i \ln F \cdot \frac{\vec{\nabla}_i \Phi}{\Phi} \right\} \quad (3.23)$$

Existen otras posibilidades para evaluar la ECL utilizando el carácter autoadjunto del operador energía cinética; una de ellas es la denominada forma de Clark-Westhaus [CIWe 66], válida para funciones de onda reales,

$$T_L^{\text{CW}}(\tau) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\nabla_i^2 \Phi}{\Phi} - (\vec{\nabla}_i \ln F)^2 \right\} \quad (3.24)$$

Aunque esta forma es más simple a nivel de implementación práctica, proporciona una mayor varianza en la energía por lo que es mejor utilizar la expresión (3.23) en cálculos MCV.

El problema concreto de la evaluación de las diferentes derivadas que aparecen en la energía cinética local se resume en el Apéndice A.

3.3.5 El problema de la optimización

En su forma usual el método variacional trabaja con una función de onda prueba que depende de un conjunto de parámetros libres y su objetivo es obtener los valores óptimos de dichos parámetros, ésto es, aquellos que proporcionan un mínimo del cociente de Rayleigh-Ritz (3.1), que no es más que el valor esperado del Hamiltoniano. Para lograr este objetivo se suele trabajar directamente calculando, para unos valores concretos de los parámetros, el valor esperado del Hamiltoniano y mediante algún algoritmo de búsqueda, directo como un simplex, o más elaborado como el de Newton, que involucra el cálculo de derivadas, obtener otro conjunto de parámetros que proporcionen un valor

menor para el cociente de Rayleigh-Ritz, terminando el proceso con algún criterio práctico.

Este procedimiento puede conducir a inestabilidades en el caso de que el método MC sea usado ya que el valor esperado del Hamiltoniano que se obtiene es una aproximación de naturaleza estadística con un error asociado al muestreo realizado. La desviación estadística depende no solo del número de pasos utilizado en el muestreo sino también de lo adecuada que sea la función de onda prueba, de tal forma que dicha desviación sería cero para la función de onda exacta. Esto puede dar lugar a que una mala función de onda prueba proporcione una mejor energía, dentro del error estadístico que otra de mejor calidad. Es por tanto muy importante poder distinguir entre aquellas funciones de onda prueba para las que el valor esperado del Hamiltoniano es realmente bajo de aquellas que estiman que dicho valor lo es. Esto implica que sería necesario calcular el valor de la energía de forma muy precisa en cada una de las iteraciones de forma que haría prácticamente inviable la implementación ¹ del método MCV. Se hace por tanto imprescindible el encontrar un procedimiento que determine de forma rápida la posición del mínimo para luego, en un solo cálculo con un camino aleatorio largo, obtener de forma más precisa el valor de la energía.

Una alternativa eficiente es la basada en la minimización de la fluctuación de la energía local. A partir de su definición, (3.18), es fácil ver que para una autofunción del Hamiltoniano, $H \Psi_k = E_k \Psi_k$, la energía local es constante e igual al autovalor $E_L(\tau) = E_k$. A partir de esta propiedad se seleccionan los parámetros libres de las funciones de onda prueba de manera que proporcionen un valor mínimo para las fluctuaciones de la energía local a lo largo del camino aleatorio

$$\Delta H = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^T (E_L(\tau_k) - E_{MC})^2 \quad (3.25)$$

Una variación del método consiste en minimizar un funcional que no utilice el valor de la energía media, E_{MC} , en la ecuación (3.25) sino un valor de referencia, E_{ref} , que

¹Un cálculo MCV preciso para un átomo de tamaño medio tarda varios días en completarse

se elige lo más cercano posible a la energía exacta, E_{exa} , y que de hecho se toma que esté ligeramente por debajo de la misma [UWW 88a, ScMo 90]

$$E_{\text{ref}} = E_{\text{exa}} - \delta \quad (3.26)$$

con $\delta > 0$, de manera que ΔH se puede escribir como

$$\Delta H_{(\text{ref})} = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^T (E_L(\tau_k) - E_{\text{ref}})^2 = \Delta H_{(\text{exa})} + 2\delta E_{MC} + \delta(\delta - 2E_{\text{exa}}) \quad (3.27)$$

Tenemos pues una combinación lineal con coeficientes positivos de la desviación respecto de la energía exacta y la energía media y una constante positiva. Esto supone que se minimizan simultáneamente ambas cantidades.

En la búsqueda de los parámetros óptimos aprovechamos la forma analítica de las funciones de onda y utilizamos el método de Newton, lo que hace necesario el cálculo de las derivadas de ΔH respecto a los parámetros variacionales de la función de onda prueba en cada generación de los puntos aleatorios. El proceso se repite hasta encontrar convergencia en ΔH y en la energía. Con los mejores números obtenidos, se hace un cálculo más largo para determinar con mayor precisión el autovalor. En el Apéndice B mostramos los valores de las derivadas necesarias para poder llevar a cabo este proceso.

3.3.6 Cálculo con varios determinantes

Cuasi-degeneración

Es conocido que para átomos de un solo electrón las energías de los estados de una misma capa (ns , np , ...) coinciden debido a la degeneración accidental del potencial coulombiano. En átomos de dos o más electrones la repulsión electrostática rompe esta degeneración en el momento angular orbital l para un mismo valor de número cuántico principal. Sin embargo las energías de estos estados no son muy diferentes dando lugar a lo que se conoce como cuasi-degeneración [LiSh 60] y que se puede comprobar a nivel

Hartree-Fock mirando las energías monoparticulares de esos orbitales [ClRo 74]. Este hecho trae consigo que sistemas atómicos en los que la capa np contenga un número de electrones igual o menor que cuatro puede acoger a los dos electrones de la capa ns dando lugar a una configuración próxima en energía a la del estado fundamental en la aproximación Hartree-Fock, siendo este efecto conocido en la literatura como correlación no dinámica. La consecuencia principal es que para una descripción más precisa de estos átomos hemos de incluir esta nueva configuración en la función de onda del sistema. Como veremos posteriormente, la inclusión de esta mezcla de configuraciones en estos átomos permite obtener unos resultados de precisión similar a la que se alcanza en aquellos otros que no se ven afectados por esta cuasi-degeneración y que se describen con un único determinante de Slater.

Los átomos en los que esta cuasi degeneración es importante son, principalmente, el Berilio, el Boro y el Carbono, con 4, 5 y 6 electrones respectivamente, en la capa L. También la presentan, pero de forma más débil, los átomos de Magnesio, Aluminio y Silicio, con 12, 13 y 14 electrones respectivamente, en la capa M. En principio, Nitrógeno y Oxígeno en la capa L, con 7 y 8 electrones, también podrían ser incluidos, pero, sin embargo, al promocionar los dos electrones $2s$ tendríamos 5 y 6 electrones en onda p que se acoplan a 2P y 1S , que no corresponden con el término que proporciona el estado fundamental en las configuraciones sin promocionar, que son 4S y 3P respectivamente. Lo mismo ocurre con los átomos de Fósforo y Azufre ($Z = 15, 16$) en la capa M.

La inclusión de estas configuraciones en la descripción del estado fundamental de los átomos mencionados conducirá a una determinación más precisa de la energía del sistema aunque complica ligeramente la función de onda modelo Φ ya que la función de onda prueba será ahora una combinación lineal de las configuraciones ns^2np^k y np^{k+2} , ambas con la misma simetría, i.e. la del estado fundamental que corresponde a 1S , 2P y 3P para $k = 0, 1$ y 2 respectivamente. En concreto la función modelo es

$$\Phi = \Phi_1 + \lambda \Phi_2 \quad (3.28)$$

donde Φ_1 es un determinante de Slater que corresponde a la configuración en la que los dos electrones ns no han promocionado, Φ_2 es una combinación lineal de determinantes correspondientes a la otra configuración de tal forma que su momento angular orbital y de espín total coincidan con los del estado fundamental del átomo y λ es el parámetro de mezcla que será un parámetro libre más a determinar. Los orbitales utilizados para contruir los determinantes son los proporcionados por la solución Hartree-Fock del problema, y la forma explícita de estas funciones de onda se muestra en el Apéndice C.

Camino aleatorio con una mezcla de determinantes

Hemos de adaptar el algoritmo de Ceperley, Chester y Kalos para trabajar con una función Φ , combinación lineal de determinantes de Slater

$$\Phi = \sum_{n=1}^d d_n \Phi_n \quad (3.29)$$

En el primer punto del camino aleatorio, hay que evaluar directamente los valores de todos los determinantes que intervienen en la función de onda, al igual que ocurre con el algoritmo original, calculandose los cofactores para cada uno de ellos.

$$\Phi_n = \sum_{\alpha} C_{i\alpha}^n \phi_{\alpha}^n(\vec{r}_i) \quad (3.30)$$

donde hemos puesto un superíndice para distinguir los cofactores y orbitales de cada determinante.

Si se modifica la coordenada \vec{r}_i en la forma

$$\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_i + \vec{\xi}_i \quad (3.31)$$

El valor de cada determinante, $\tilde{\Phi}_n$, en el punto modificado es

$$\begin{aligned}\tilde{\Phi}_n &= \sum_{\alpha} C_{i\alpha}^n \phi_{\alpha}^n(\vec{r}_i + \vec{\xi}_i) \\ &= \Phi_n \sum_{\alpha} \bar{C}_{i\alpha}^n \phi_{\alpha}^n(\vec{r}_i + \vec{\xi}_i)\end{aligned}\quad (3.32)$$

donde en la segunda igualdad se han utilizado los cofactores normalizados, $\bar{C}_{i\alpha}^n$, que son los que se almacenan en cada paso del camino aleatorio para cada uno de los Φ_n . En el nuevo punto la función Φ vale

$$\tilde{\Phi} = \sum_{n=1}^d d_n \tilde{\Phi}_n \quad (3.33)$$

con lo que el valor del parámetro q que nos determina si se acepta o no el paso dentro del algoritmo de Metropolis es

$$q = \left[\frac{\tilde{\Phi}}{\Phi} \right]^2 \quad (3.34)$$

Si el paso es aceptado, se actualizan los valores de los cofactores de los determinantes que constituyen Φ mediante las relaciones

$$\bar{C}_{i\alpha}^n \rightarrow \frac{\bar{C}_{i\alpha}^n}{q_n}, \quad \alpha = 1, \dots, N \quad (3.35)$$

$$\bar{C}_{j\alpha}^n \rightarrow \bar{C}_{j\alpha}^n - \frac{\bar{C}_{i\alpha}^n}{q_n} \sum_{\beta} \bar{C}_{j\beta}^n \phi_{\beta}^n(\vec{r}_i), \quad \alpha = 1, \dots, N \text{ y } j \neq i \quad (3.36)$$

donde

$$q_n = \sum_{\alpha} \bar{C}_{i\alpha}^n \phi_{\alpha}^n(\vec{r}_i + \vec{\xi}_i) \quad (3.37)$$

Posteriormente se actualiza el valor de la función Φ , $\Phi = \tilde{\Phi}$, ya que se utilizará en el siguiente paso para calcular q .

La energía local y la energía cinética local cuando la función de onda es de la forma

$$\Psi = F \Phi = F (\Phi_1 + \lambda \Phi_2) \quad (3.38)$$

se definen de forma análoga a cuando se trabaja con un solo determinante de Slater. En concreto, las expresiones de la energía cinética local dadas por las ecuaciones (3.23) y (3.24) siguen siendo válidas y las expresiones necesarias para calcular las derivadas se encuentran en el Apéndice A.

Como hemos mencionado, vamos a considerar el parámetro de mezcla como parámetro variacional. Para determinar su valor óptimo se minimizará la fluctuación de la energía local, ΔH , mediante el método de Newton, por lo que es necesario calcular las derivadas de la energía cinética local con respecto a λ . Las expresiones necesarias para ello se encuentran en el Apéndice B.

3.4 Densidades con MCV

La mayoría de las cantidades físicas de interés de un sistema de muchas partículas se expresan y calculan como el valor esperado de operadores a uno y dos cuerpos en la función de onda que describe el estado del sistema. Estos valores esperados pueden calcularse usando las densidades a uno y dos cuerpos en el espacio de posiciones ($\rho^{(1)}(\vec{r})$, $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$) o en el de momentos ($\gamma^{(1)}(\vec{p})$, $\gamma^{(2)}(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$) [Davi 76]. A partir de ahora trabajaremos con aquella parte de la densidad a dos cuerpos que depende de la coordenada relativa de las dos partículas, es decir de $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ y $\vec{p}_{12} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2$.

A continuación mostramos las expresiones que se utilizarán para el cálculo de las diferentes funciones densidad con el método MCV. Como veremos a continuación la obtención de las densidades a uno y dos cuerpos con el MCV involucra el mismo esfuerzo de cálculo, siendo posible además distinguir entre las diferentes contribuciones en términos del espín de los electrones. Además hemos explorado dos métodos de cálculo para

las densidades en el espacio de momentos: mientras uno de ellos requiere el conocimiento previo de la función de onda en dicho espacio, el otro trabaja con la función de onda en el espacio de posiciones, lo que es especialmente útil en aquellos casos en los que no se dispone de una expresión analítica para la función de onda en la representación de momentos, como es el caso de la mayoría de las funciones de onda explícitamente correlacionadas.

La densidad a un cuerpo de un átomo de N -electrones, $\rho_\alpha^{(1)}(\vec{r})$, para los electrones con espín α se define en la forma

$$\rho_\alpha^{(1)}(\vec{r}) = \int d\tau_r \frac{|\Psi(\vec{r}_1\alpha_1, \dots, \vec{r}_N\alpha_N)|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta_{\alpha\alpha_i} \quad (3.39)$$

donde la integral corre sobre todas las coordenadas espaciales y la suma sobre las variables de espín.

La densidad a dos cuerpos, $\rho_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{r}_{12})$, se expresa como

$$\rho_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{r}_{12}) = \int d\tau_r \frac{|\Psi(\vec{r}_1\alpha_1, \dots, \vec{r}_N\alpha_N)|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \sum_{i < j}^N \delta[\vec{r}_{12} - (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \delta_{\alpha\alpha_i} \delta_{\alpha'\alpha_j}, \quad (3.40)$$

y representa la distribución de probabilidad para pares de electrones con espín α y α' respectivamente. Las densidades a uno y dos cuerpos en el espacio de momentos se definen de forma similar usando la función de onda en la representación de momentos en vez de la de posiciones.

El factor de forma se obtiene como la transformada de Fourier de la densidad a un cuerpo

$$F_\alpha^{(1)}(\vec{q}) = \int d\vec{r} \rho_\alpha^{(1)}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (3.41)$$

y el factor de estructura se obtiene de la densidad a dos cuerpos

$$F_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{q}_{12}) = \int d\vec{r}_{12} \rho_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{r}_{12}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{12}}. \quad (3.42)$$

Para las densidades en el espacio de momentos se pueden también construir sus transformadas de Fourier obteniéndose los llamados factores de forma recíprocos [TSS 81].

Sin embargo la información de la que se dispone en la mayoría de los cálculos de estructura atómica es una función de onda parametrizada Ψ en el espacio de posiciones, a partir de la cual es, en general, bastante complicado obtener analíticamente la función de onda en el espacio de momentos. Es importante por tanto disponer de una expresión de las densidades en el espacio de momentos a partir de la función de onda en el espacio de posiciones con objeto de poder aplicar el método Monte Carlo. Para la densidad a un cuerpo la expresión a la que llegamos es

$$\gamma_{\alpha}^{(1)}(\vec{p}) = \frac{N_{\alpha}}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \int d\tau_r d\vec{r}_1' \Omega_1(\tau_r, \vec{r}_1' \alpha_1') \left\{ \frac{e^{i\vec{p}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_1')}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \delta_{\alpha\alpha_1} \delta_{\alpha\alpha_1'} \right\} \quad (3.43)$$

donde la integral corre sobre todas las coordenadas espaciales \vec{r}_i y sobre la coordenada \vec{r}_1' , la suma corre también sobre α_1' , N_{α} es el número de electrones con espín α , y

$$\Omega_1(\tau_r, \vec{r}_1' \alpha_1') = \Psi^*(\vec{r}_1 \alpha_1, \vec{r}_2 \alpha_2, \dots, \vec{r}_N \alpha_N) \Psi(\vec{r}_1' \alpha_1', \vec{r}_2 \alpha_2, \dots, \vec{r}_N \alpha_N). \quad (3.44)$$

La distribución de momentos a dos cuerpos es

$$\gamma_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{p}_{12}) = \frac{N_{\alpha\alpha'}}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \int d\tau_r d\vec{r}_1' \Omega_2(\tau_r, \vec{r}_1' \alpha_1', \alpha_2') \left\{ \frac{e^{i\vec{p}_{12}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_1')}}{(2\pi)^3} \delta_{\alpha\alpha_1} \delta_{\alpha\alpha_1'} \delta_{\alpha'\alpha_2} \delta_{\alpha'\alpha_2'} \right\} \quad (3.45)$$

donde ahora la suma es también sobre α_1' y α_2' , $N_{\alpha,\alpha'}$ es el número de pares con espín α, α' , y

$$\Omega_2(\tau_r, \vec{r}_1' \alpha_1', \alpha_2') = \Psi^*(\vec{r}_1 \alpha_1, \vec{r}_2 \alpha_2, \dots, \vec{r}_N \alpha_N) \Psi(\vec{r}_1' \alpha_1', \vec{r}_1 + \vec{r}_2 - \vec{r}_1' \alpha_2', \vec{r}_3 \alpha_3, \dots, \vec{r}_N \alpha_N) \quad (3.46)$$

En las ecuaciones (3.43) y (3.45) se ha tenido en cuenta que la norma de la función de onda es la misma en el espacio de posiciones que en el de momentos.

Las densidades a uno y dos cuerpos independientes de espín en el espacio de posiciones se obtienen como la suma de las diferentes contribuciones

$$\rho^{(1)}(\vec{r}) = \sum_{\alpha=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \rho_{\alpha}^{(1)}(\vec{r}) \quad (3.47)$$

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_{12}) = \sum_{\alpha, \alpha'=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \rho_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\vec{r}_{12}) \quad (3.48)$$

y de forma similar para las densidades a uno y dos cuerpos en el espacio de momentos. En este trabajo solo se calculará la dependencia radial de todas estas densidades, es decir, el promedio esférico

$$\mathcal{F}(s) = \frac{1}{4\pi} \int \mathcal{F}(\vec{s}) d\Omega \quad (3.49)$$

donde \mathcal{F} indica cualquiera de las funciones anteriormente definidas.

3.4.1 Cálculos Monte Carlo

Se muestran a continuación los detalles concretos referentes a la aplicación del método Monte Carlo para la obtención de las diferentes densidades comentadas.

Las densidades en el espacio de posiciones, las densidades en el espacio de momentos obtenidas a partir de la función de onda en este mismo espacio, y sus correspondientes transformadas de Fourier pueden estimarse usando el esquema ya comentado debido a que en todos estos casos la función de distribución es el cuadrado del módulo de la correspondiente función de onda. La función $\delta(x - y)$ que aparece en el integrando se

calcula usando una aproximación discreta (aquí x e y son el módulo de las coordenadas espaciales, de las distancias interelectrónicas o los valores del momento electrónico o interelectrónico). La aproximación finita que hemos utilizado en el presente trabajo es

$$\delta_{\Delta}(x-y) = \frac{1}{\Delta} \left\{ \Theta \left[x - \left(y - \frac{\Delta}{2} \right) \right] - \Theta \left[x - \left(y + \frac{\Delta}{2} \right) \right] \right\} \quad (3.50)$$

siendo $\Theta(x)$ la función escalón de Heaviside. La función delta de Dirac exacta es el límite de δ_{Δ} cuando Δ tiende a cero. Dentro de este contexto la evaluación de la densidad consiste en contar los puntos, x , del camino aleatorio que caen dentro del intervalo $[y - \Delta/2, y + \Delta/2]$ y dividir este número entre Δ .

La aplicación del método Monte Carlo para calcular las distribuciones de momentos a partir de la función de onda en el espacio de posiciones (ecuaciones (3.43) y (3.45)) no es tan directa. La diferencia fundamental con respecto al caso anterior radica en que el dominio de integración en el numerador es diferente del dominio en el denominador, que es el cuadrado de la norma de la función de onda, $\langle \Psi | \Psi \rangle$, para ambas densidades. Para solventar esta dificultad se puede usar la siguiente identidad

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \frac{1}{8\pi} \int d\vec{r}'_1 e^{-r'_1} \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{8\pi} \int d\tau_r d\vec{r}'_1 e^{-r'_1} \Psi(\vec{r}_1 \alpha_1, \dots, \vec{r}_N \alpha_N)^* \Psi(\vec{r}_1 \alpha_1, \dots, \vec{r}_N \alpha_N) \end{aligned} \quad (3.51)$$

Además, el cuadrado del módulo de la función de onda no aparece en la integral del numerador por lo que debemos trabajar con otra función de distribución. Se ha elegido $|\Omega_1(\tau_r, \vec{r}'_1 \alpha'_1)|$ como función de distribución en el cálculo de $\gamma^{(1)}(\vec{p})$ y $|\Omega_2(\tau_r, \vec{r}'_1 \alpha'_1, \alpha'_2)|$ para $\gamma^{(2)}(\vec{p}_{12})$. Como resultado de todas estas manipulaciones las integrales involucradas en el cálculo de las densidades en el espacio de momentos a partir de la función de onda en el espacio de posiciones tienen la siguiente estructura

$$\langle f : g; \omega \rangle = \frac{\int_V d\tau \omega(\tau) f(\tau)}{\int_V d\tau g(\tau)} = \frac{\langle f; \omega \rangle}{\langle \frac{g}{\omega}; \omega \rangle}. \quad (3.52)$$

donde $\omega(\tau)$ representa a la función de distribución. La correspondiente aproximación Monte Carlo se obtiene a través de

$$\langle f : g; \omega \rangle_T = \frac{\frac{1}{T} \sum_{k=1}^T f(\tau_k)}{\frac{1}{T} \sum_{k=1}^T \frac{g(\tau_k)}{\omega(\tau_k)}}. \quad (3.53)$$

Para llevar a cabo un estudio de los errores cometidos podemos suponer que la distribución de los valores medios es gaussiana por lo que el error estadístico puede expresarse como

$$\sigma_{M,K}(\langle f : g; \omega \rangle) = \frac{\sigma_{M,K}(\langle f; \omega \rangle)}{\langle g; \omega \rangle_T} + \frac{\langle f; \omega \rangle_T \sigma_{M,K}(\langle g; \omega \rangle)}{\langle g; \omega \rangle_T^2} \quad (3.54)$$

Mencionemos finalmente que, aunque en todas las ecuaciones anteriores hemos incluido explícitamente la dependencia en el espín, podemos llevar a cabo el muestreo en las coordenadas espaciales, manteniendo fija la configuración de espín debido a que los operadores no dependen de él [Guar 88].

3.4.2 Test con funciones no correlacionadas

Para llevar a cabo un estudio numérico que nos informe sobre la fiabilidad del método tal y como aquí se está proponiendo, hemos trabajado con el estado fundamental del átomo de Neón dentro de la llamada aproximación Roothaan–Hartree–Fock (RHF) en la que la función de onda se escribe como un único determinante de Slater correspondiente a la configuración $1s^2 2s^2 2p^6$, y las funciones monoparticulares se desarrollan en términos de funciones de Slater

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = r^\ell \left[\sum_{k=1}^{N_\ell} C(n, \ell, k) r^{\mu_{\ell,k}} e^{-\alpha_{\ell,k} r} \right] Y_{\ell m}(\hat{r}) \quad (3.55)$$

donde $\mu_{\ell,k}$ son números enteros positivos, $\alpha_{\ell,k}$ son positivos, $C(n, \ell, k)$ son números reales e $Y_{\ell m}(\hat{r})$ son los armónicos esféricos.

Dentro de esta aproximación la función de onda en el espacio de momentos es también un determinante de Slater construido con las funciones de onda monoparticulares en el espacio de momentos

$$\begin{aligned}\phi_{n\ell m}(\vec{p}) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d\vec{r} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi_{n\ell m}(\vec{r}) \\ &= 2 \frac{(-i)^\ell}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \left[\sum_{k=1}^{N_\ell} C(n, \ell, k) \mathcal{J}_{\ell, \mu_{\ell, k}}(\alpha_{\ell, k}; p) \right] Y_{\ell m}(\hat{p})\end{aligned}\quad (3.56)$$

donde

$$\mathcal{J}_{\ell, n}(\alpha; p) = \int_0^\infty dr j_\ell(pr) r^{\ell+n+2} e^{-\alpha r} = (-1)^{n+1} \frac{d^{n+1}}{d\alpha^{n+1}} \left[\frac{(2p)^\ell \ell!}{(\alpha^2 + p^2)^{\ell+1}} \right] \quad (3.57)$$

y $j_\ell(x)$ es la función esférica de Bessel de orden ℓ .

Usaremos los valores proporcionados por Clementi y Roetti [ClRo 74] para los coeficientes $C(n, \ell, k)$, $\mu_{\ell, k}$ y $\alpha_{\ell, k}$. Dentro de esta aproximación uno puede construir analíticamente las densidades a un cuerpo en los espacios de posiciones y momentos, y también los factores de forma y de estructura, que son las funciones que utilizaremos para estudiar la precisión que se puede obtener con el método Monte Carlo. En este caso no es posible calcular analíticamente las densidades a dos cuerpos en ninguno de los espacios, pero es de esperar que la precisión que se obtenga en su descripción sea similar a la que se tiene en el caso de densidades a un cuerpo ya que las ecuaciones a través de las cuales están definidas tienen una estructura semejante, al menos desde un punto de vista estadístico como es el caso que nos ocupa.

Para llevar a cabo la simulación Monte Carlo hemos usado 100 bloques ($M=100$) y $5K$ movimientos de cada uno de los diez electrones en cada bloque. En el muestreo calculamos la función a integrar solo en uno de cada cinco movimientos lo que significa que realmente trabajamos con K movimientos de cada electrón en cada bloque. Este

proceso de termalización se usa para evitar correlaciones entre las sucesivas posiciones.

En la Tabla 3.1 mostramos los valores obtenidos para la energía cinética, potencial y total del estado fundamental del átomo de Neón, así como el error estadístico asociado a cada uno de estos valores obtenidos con $K = 10^6$. Como era de esperar el valor obtenido para la energía total es muy preciso, mucho más que los correspondientes a T y V por separado.

	Analítico	Monte Carlo
$\langle H \rangle$	-128.5471	-128.5476 \pm 0.0011
$\langle T \rangle$	128.5468	128.4988 \pm 0.0651
$\langle V \rangle$	-257.0939	-257.0464 \pm 0.0649

Tabla 3.1: Comparación de diferentes valores de la energía del estado fundamental del átomo de Neón dentro de la aproximación RHF.

A continuación estudiaremos los resultados proporcionados por el método Monte Carlo para las diferentes densidades. La precisión de los resultados la estudiamos analizando el error relativo de los mismos con respecto del valor exacto en aquellos casos en los que estos últimos puedan obtenerse analíticamente

$$\Delta(f(s), M, K) = -\log_{10} \left| \frac{f_{M,K}(s) - f_A(s)}{f_A(s)} \right| \quad (3.58)$$

donde $f_{M,K}(s)$ y $f_A(s)$ son los resultados Monte Carlo y analítico, respectivamente, para la densidad f en el punto s .

Por otra parte, el método Monte Carlo proporciona una estimación del error por medio de la desviación típica (ecuación (3.4)), que utilizaremos para estudiar la desviación estadística relativa definida como

$$\Delta_{\sigma}(f(s), M, K) = -\log_{10} \left| \frac{\sigma_{M,K}(s)}{f_A(s)} \right| \quad (3.59)$$

siendo $\sigma_{M,K}(s)$ la desviación estadística de la simulación Monte Carlo de la densidad f en el punto s . Estudiaremos también si la desviación standard es una estimación adecuada del error, con un significado similar al error relativo.

En primer lugar haremos un estudio de la convergencia del método Monte Carlo para lo que hemos llevado a cabo dos muestreos, uno con $K = 10^4$ y otro con $K = 10^6$, para la obtención de la densidad a un cuerpo en el espacio de posiciones, $\rho^{(1)}(r)$. En la Figura 3.1 se muestra el error relativo y el error estadístico relativo calculados con los diferentes muestreos. Para comparar con la densidad también se representa la función $L\rho_A^{(1)}(r) = \log_{10}(\rho_A^{(1)}(r))$.

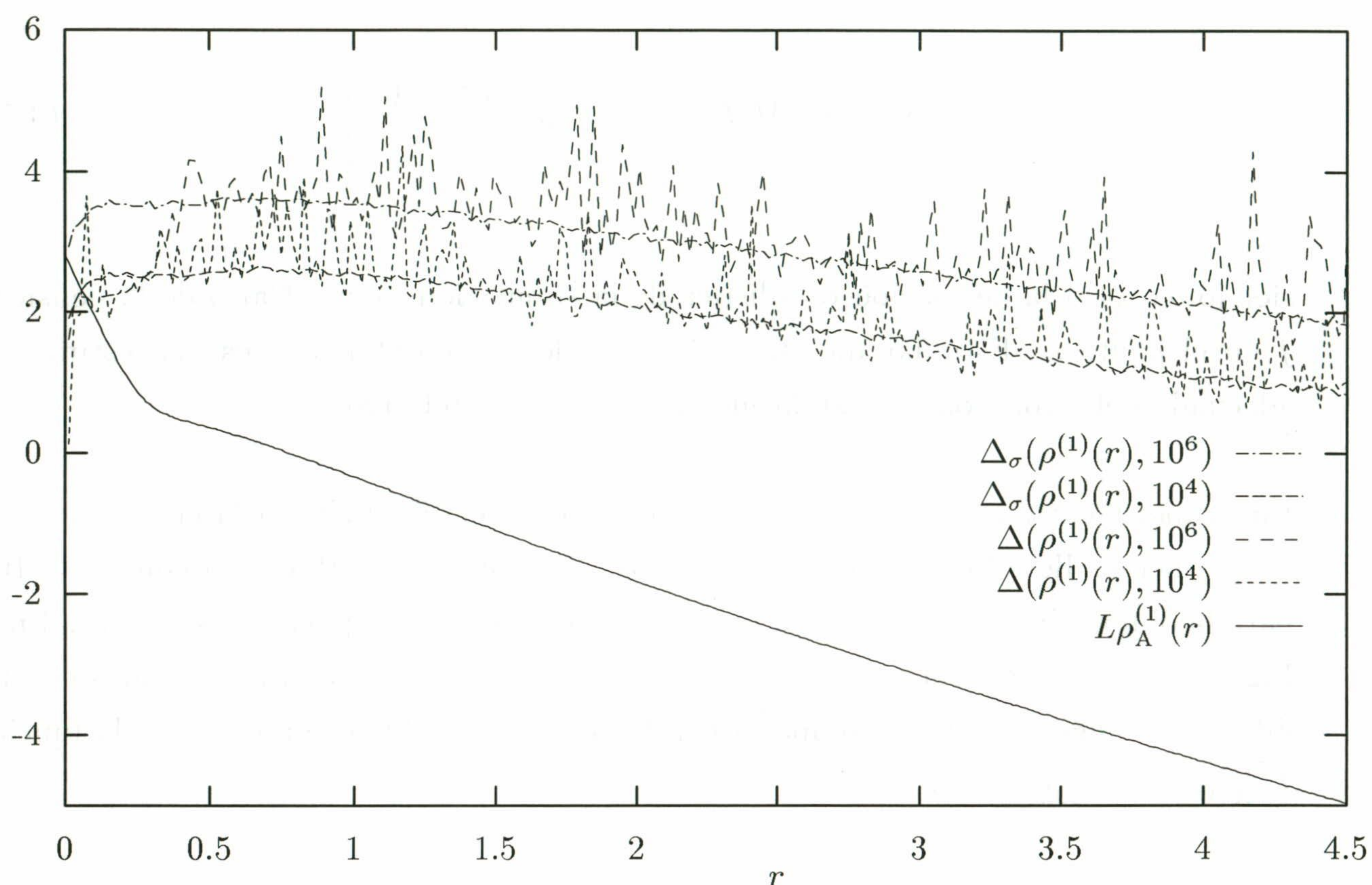


Figura 3.1: Error relativo ($\Delta(\rho^{(1)}(r))$) y estadístico ($\Delta_{\sigma}(\rho^{(1)}(r))$) para la densidad a un cuerpo en el espacio de posiciones calculada con $K = 10^4$ y $K = 10^6$. También se representa el logaritmo de dicha densidad, $L\rho_A^{(1)}(r)$.

Las conclusiones que pueden extraerse de esta figura son las siguientes:

1. El error relativo presenta un comportamiento fuertemente oscilante para los dos valores de K con los que se trabaja, como era de esperar, dada la naturaleza estadística del método.
2. En media el error estadístico relativo es una buena estimación del error relativo en todo el intervalo considerado, en el que los valores de la densidad van desde 6×10^2 hasta 10^{-5} .

3. El error relativo obtenido con $K = 10^6$ es un orden de magnitud menor que el obtenido con $K = 10^4$, lo que es consistente con el hecho de que la precisión de la simulación Monte Carlo aumenta con la raíz cuadrada del número de puntos del muestreo.

Estas propiedades son comunes a todas las densidades estudiadas en el presente trabajo. Otra conclusión que se puede extraer del estudio de esta figura es que la mejor estimación de la densidad se obtiene para valores de la variable comprendidos entre $r \sim 0.5$ y $r \sim 1.5$. Para valores menores de r el error aumenta rápidamente, mientras que para valores mayores también hay pérdida de precisión pero mucho más suavizada. Este comportamiento es debido a que la probabilidad con la que realizamos el camino aleatorio es la densidad de probabilidad ($|\Psi|^2$ en este caso) multiplicada por el elemento de volumen, y éste tiende a cero como r^2 para pequeños valores de la variable, por lo que la probabilidad total de pasar por puntos próximos a $r = 0$ es bastante pequeña. Para valores de r grandes, y con estas funciones parametrizadas en términos de exponenciales, $|\Psi|^2$ se aproxima a cero exponencialmente y por tanto el muestreo estadístico es también pobre en esta región. Así pues, para mejorar los resultados para bajos o altos valores de la variable es necesario aumentar el número de puntos del camino aleatorio.

Para concluir el estudio de esta figura comentemos que la simulación Monte Carlo con $K = 10^6$ proporciona una muy buena aproximación de la densidad a un cuerpo, con errores que no superan el uno por ciento, siendo dicho error dos órdenes de magnitud menor en aquellas regiones donde la densidad es más importante.

La densidad a dos cuerpos puede expresarse como la suma de la componente paralela, $\rho_p^{(2)}(r_{12})$, debida a las contribuciones de pares de electrones con espín paralelo, y la componente antiparalela, $\rho_a^{(2)}(r_{12})$, debida a los pares de electrones con espín opuesto. Estas cantidades no se pueden calcular analíticamente incluso en la aproximación Hartree-Fock por lo que no es posible en este caso estudiar el error relativo. Es de esperar, sin embargo, que la desviación estadística relativa proporcione una buena estimación

del error cometido con la simulación Monte Carlo, tal y como hemos visto en el caso de la densidad a un cuerpo. En la Figura 3.2 mostramos esta desviación estadística relativa para la componente paralela de la densidad a dos cuerpos, para la antiparalela y para la densidad total, obtenidas con un muestreo con $K = 10^6$. Una comparación de las Figuras 3.1 y 3.2 muestra que el comportamiento cualitativo del error estadístico relativo es el mismo para ambas densidades. Comentemos finalmente que el error para la densidad paralela cerca del origen es mayor que para la componente antiparalela, pero esto no afecta a la densidad a dos cuerpos total debido a que es despreciable en esta región.

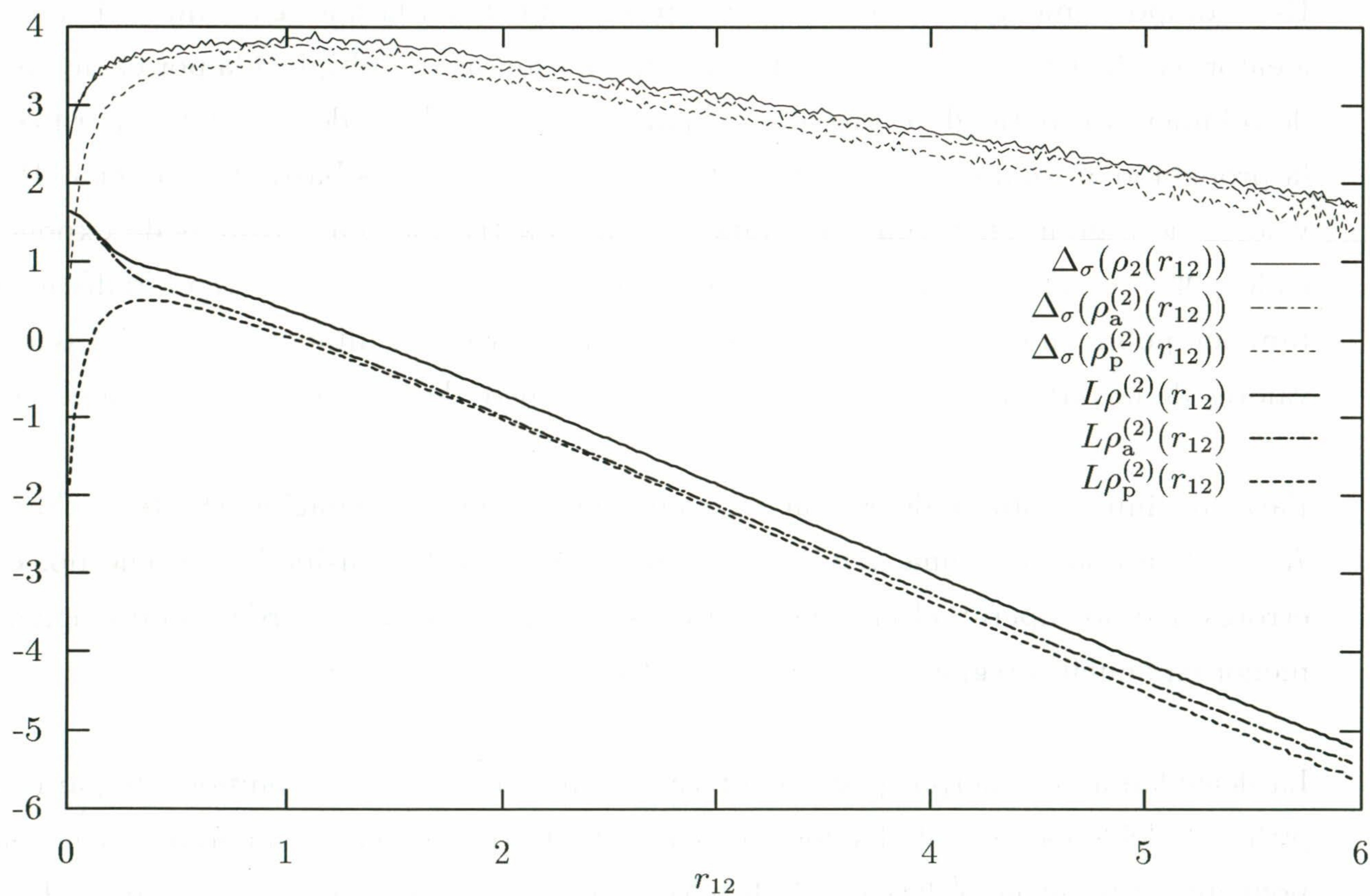


Figura 3.2: Error estadístico relativo (Δ_σ) y logaritmo $L\rho^{(2)}(r_{12})$ de la densidad a dos cuerpos en posiciones y de sus componentes paralela y antiparalela obtenidas con

$K = 10^6$. Cada una de las distribuciones se normaliza al número de pares de cada tipo.

Los factores de forma y de estructura, $F_{\alpha}^{(1)}(\vec{q})$ y $F_{\alpha,\alpha}^{(2)}(q_{12})$ respectivamente, pueden ser calculados analíticamente con la función de onda que estamos utilizando dentro de la aproximación RHF [Sars 96]. En la simulación estadística ambas cantidades se calculan como el valor medio de la función

$$f_1(q; \vec{r}_1\alpha_1, \dots, \vec{r}_N\alpha_N) = \sum_{k=1}^N \frac{\text{sen}(qr_k)}{qr_k} \quad (3.60)$$

para el factor de forma, y de

$$f_2(q; \vec{r}_1\alpha_1, \dots, \vec{r}_N\alpha_N) = \sum_{k<l}^N \frac{\text{sen}(qr_{kl})}{qr_{kl}} \quad (3.61)$$

para el de estructura, pesadas en ambos casos por la función de distribución $|\Psi(\vec{r}_1\alpha_1, \dots, \vec{r}_N\alpha_N)|^2$.

En la Figura 3.3 se muestran los resultados para el error relativo, el error estadístico relativo y el logaritmo de ambos factores, obtenidos en un cálculo con $K = 10^4$. Como se puede observar el comportamiento cualitativo de los errores es el mismo en ambos casos, obteniéndose una mayor precisión para el factor de forma. Cerca de $q = 0$ los resultados son muy precisos ya que se calcula el valor esperado de una constante, que es evaluada de forma exacta. Finalmente comentemos que, al igual que en los casos anteriores, la desviación estadística relativa es una buena medida del error relativo, excepto para valores de q situados entre ~ 0.1 y ~ 7 donde el primero subestima al segundo.

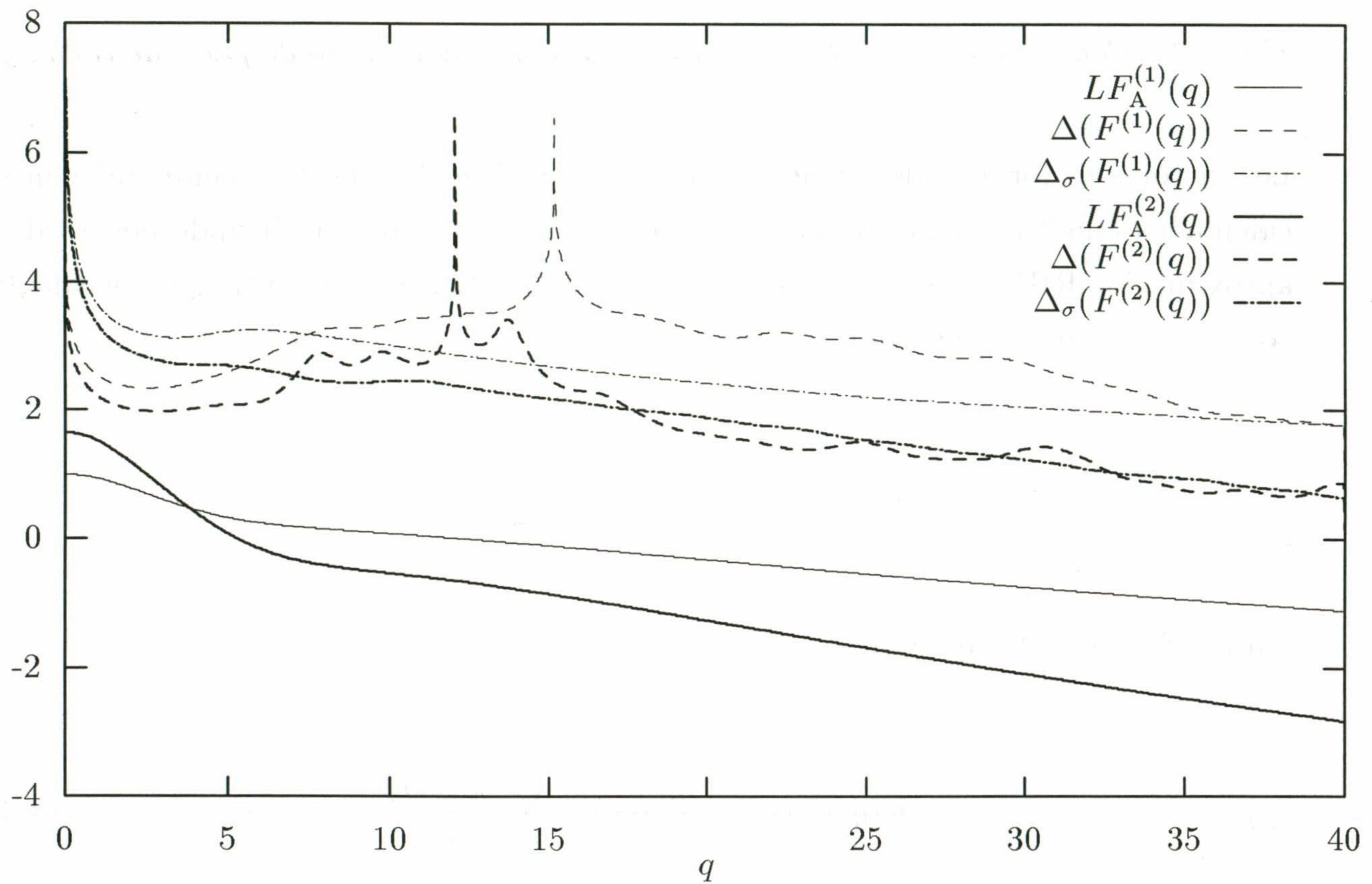


Figura 3.3: Errores relativo ($\Delta(f(s))$) y estadístico ($\Delta_\sigma(f(s))$) para los factores de forma y de estructura, obtenidos con $K = 10^4$. También se representa el logaritmo de estas dos funciones, LF_A . Para la función $F^{(2)}$ la variable q significa q_{12} .

Las densidades a uno y dos cuerpos en el espacio de momentos presentan un comportamiento asintótico diferente al de las correspondientes densidades en el espacio de posiciones. Mientras estas últimas decrecen exponencialmente, las primeras lo hacen como una potencia negativa de la correspondiente variable. En este trabajo se han seguido los dos métodos anteriormente descritos para evaluarlas con el método Monte Carlo. La primera, que la denotaremos como opción (O1) utiliza la función de onda en el espacio de momentos, mientras que en la segunda opción, (O2), el muestreo se realiza en el espacio de posiciones.

La distribución de momentos a un cuerpo puede calcularse analíticamente con la función de onda RHF y, por tanto, es posible llevar a cabo un estudio de los errores. Para la simulación Monte Carlo se ha tomado $K = 10^6$ y, como se observa en la Figura 3.4, la desviación estadística relativa es, de nuevo, una buena estimación del error relativo del cálculo. La utilización de la segunda opción en el cálculo de la densidad a un cuerpo conduce a errores un poco mayores que en el primer caso pero la fluctuación de los mismos ha desaparecido. En particular, las oscilaciones alrededor del origen son mucho menores dando lugar a una mejor determinación de la densidad cerca de $p = 0$.

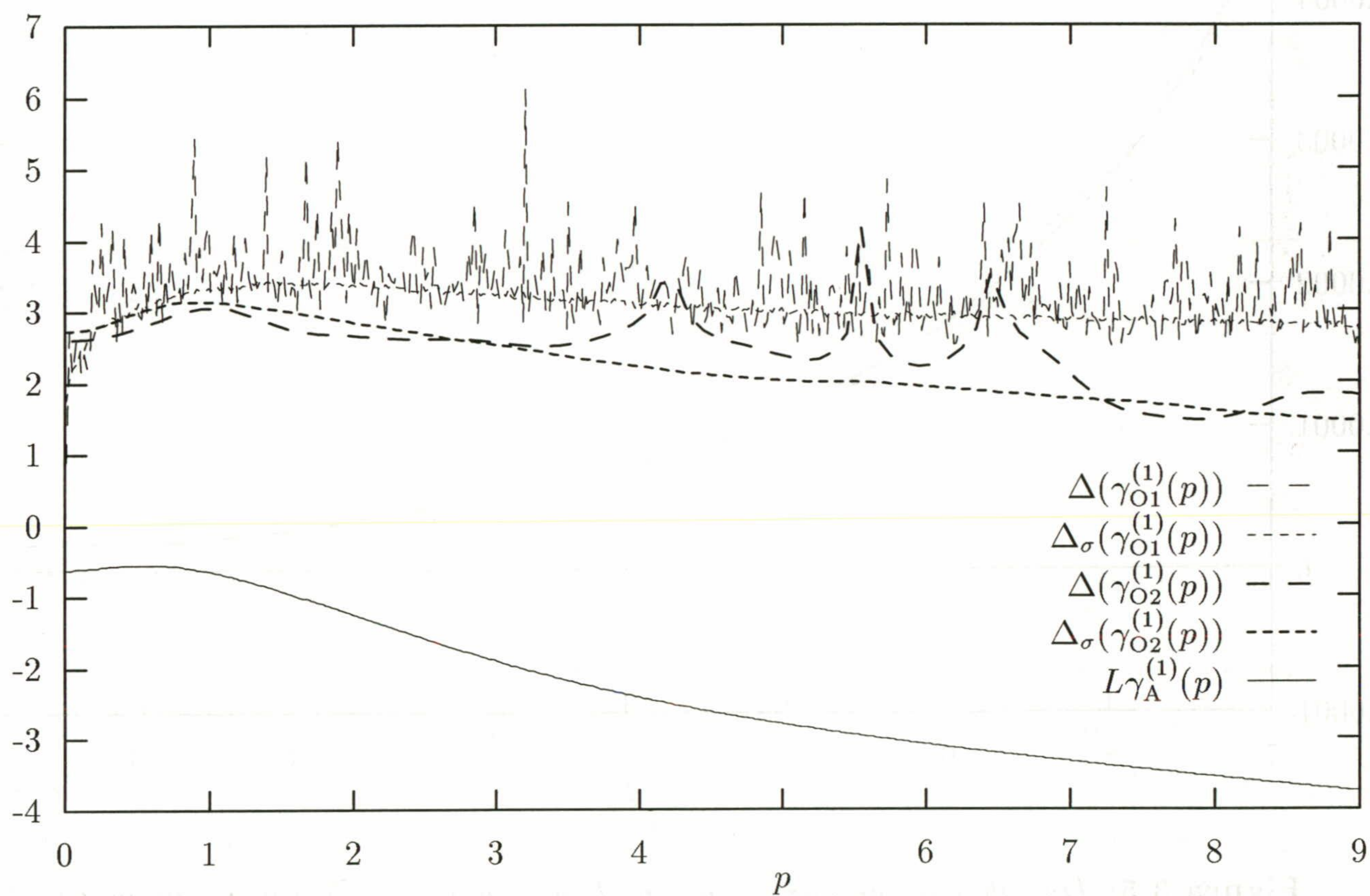


Figura 3.4: Errores relativo ($\Delta(\gamma^{(1)}(p))$) y estadístico ($\Delta_\sigma(\gamma^{(1)}(p))$) para la densidad a un cuerpo en el espacio de momentos obtenidas con los dos métodos descritos en el texto y con $K = 10^6$. También se representa el logaritmo de la densidad, $L\gamma_A^{(1)}(p)$.

Debido a que la segunda opción consiste en el cálculo del valor medio de una función oscilante cuya frecuencia aumenta con p , es necesario llevar a cabo un muestreo con un gran número de puntos para obtener estabilidad en los resultados, mayor a medida que p crece. Esta circunstancia la ilustramos en la Figura 3.5 donde se representan a la función $\gamma_{O_2}^{(1)}(p)$ en el intervalo $7.5 < p < 15$ calculada con $K = 10^5$ y $K = 10^6$.

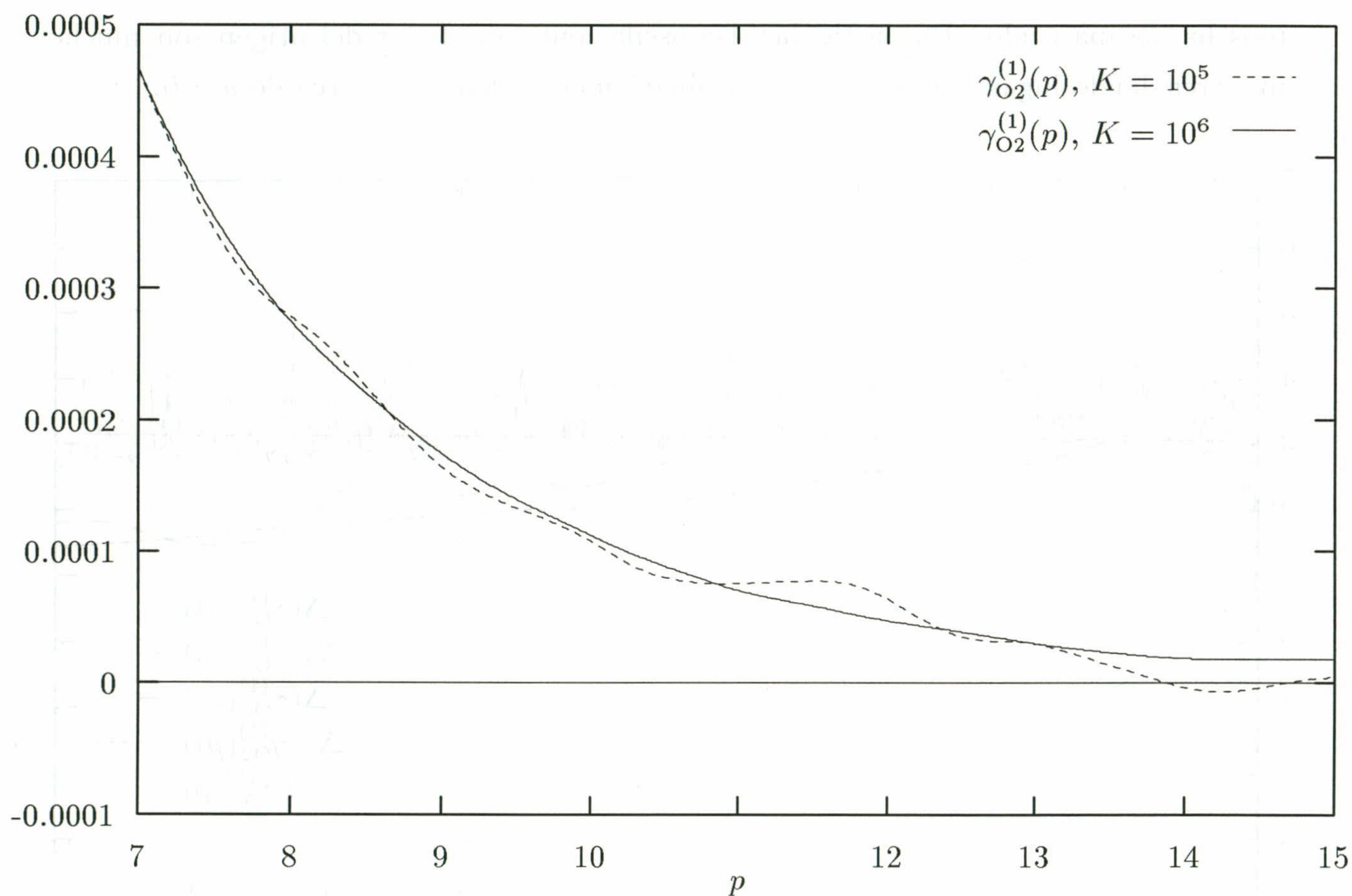


Figura 3.5: Distribución de momentos en el intervalo $p \in [7, 15]$ obtenidos con dos muestreos de diferente longitud.

Puede comprobarse que los valores obtenidos con el primer muestreo fluctúan alrededor de los obtenidos con el segundo, los cuales son estables en este intervalo. Para $p > 15$ es

necesario aumentar aún más el número de puntos del muestreo para alcanzar resultados estables.

Finalmente estudiamos la densidad a dos cuerpos en el espacio de momentos, que no puede obtenerse analíticamente ni siquiera en el caso de la aproximación RHF. En la Figura 3.6 se muestra el error estadístico relativo para las componentes paralela y antiparalela en espín y para la distribución de momentos a dos cuerpos total trabajando en las dos opciones mencionadas, es decir cuando el muestreo se hace en el espacio de momentos ($\gamma_{p,O1}^{(2)}(p_{12})$, $\gamma_{a,O1}^{(2)}(p_{12})$) y cuando se hace en el espacio de posiciones ($\gamma_{p,O2}^{(2)}(p_{12})$, $\gamma_{a,O2}^{(2)}(p_{12})$). En ambos casos se ha trabajado con $K = 10^6$. Cuando se utiliza el primer método el comportamiento del error estadístico es similar al observado para las correspondientes distribuciones en el espacio de posiciones. Cuando se utiliza la función de onda en el espacio de posiciones, los resultados son, en general, un poco peores, excepto en el caso de $\gamma_{a,O2}^{(2)}(p_{12})$ para pequeños valores de p_{12} . En los dos casos la precisión obtenida para la componente antiparalela es mayor que para la paralela, especialmente cerca del origen, debido a los pequeños valores de esta última en esta región. No se encuentran diferencias apreciables entre los valores obtenidos para las diferentes densidades con las dos opciones. Podemos concluir por tanto que los resultados son buenos con una desviación estadística relativa siempre menor del 1% para $\gamma_a^{(2)}(p_{12})$ y menor del 3% para $\gamma_p^{(2)}(p_{12})$. Es importante insistir en que el segundo método de muestreo es especialmente útil cuando no se puede obtener analíticamente la función de onda en el espacio de momentos, como ocurre con aquellas funciones de onda que incluyen explícitamente la correlación en átomos con más de dos electrones. Además permite obtener las densidades cerca del origen con una mayor precisión.

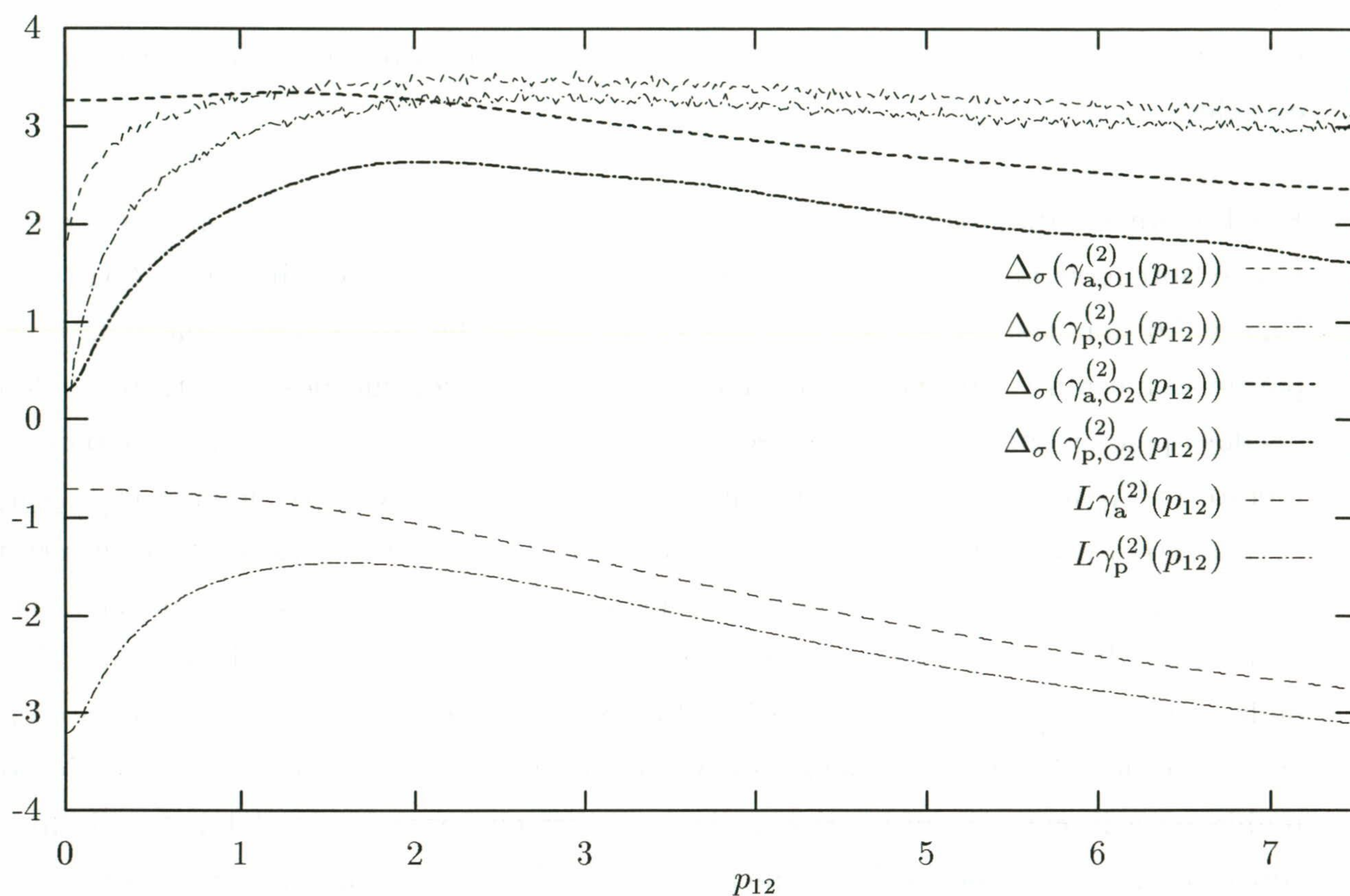


Figura 3.6: Error estadístico relativo (Δ_{σ}) de la densidad a dos cuerpos en el espacio de momentos y de sus componentes paralela y antiparalela, obtenidos con $K = 10^6$. Cada una de las distribuciones está normalizada al número de pares de cada tipo. También se representa el logaritmo de esta densidad.

Como hemos visto anteriormente los mayores errores de la simulación Monte Carlo aparecen cerca del origen y en la región asintótica debido a que en estas regiones la estadística es pobre. Veamos por último cómo estos errores afectan al cálculo de diferentes valores esperados de operadores a un cuerpo. En la Tabla 3.2 mostramos los primeros momentos radiales (valores esperados de r o p) de las densidades a un cuerpo que hemos estudiado. Los valores de $\langle r^n \rangle$ y $\langle p^n \rangle$ en la opción que hemos denominado como O1 se calculan directamente a partir de las expresiones

$$\langle r^n \rangle = \int d\tau_r r^n \frac{|\Psi(\vec{r}_1\alpha_1, \dots, \vec{r}_N\alpha_N)|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.62)$$

y

$$\langle p^n \rangle = \int d\tau_p p^n \frac{|\Phi(\vec{p}_1\alpha_1, \dots, \vec{p}_N\alpha_N)|^2}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (3.63)$$

respectivamente. Los valores de $\langle p^n \rangle$ en la opción O2 se calculan a partir de

$$\langle p^n \rangle = \int d\vec{p} p^n \gamma_{O2}^{(1)}(p) \quad (3.64)$$

donde la densidad a un cuerpo ha sido previamente obtenida a partir de la función de onda en el espacio de posiciones.

	Analítico	O1	O2: A ₁	A ₂	A ₃
$\langle r^{-2} \rangle \pm \sigma$	414.9019	411.01 ± 2.89			
$\langle r^{-1} \rangle \pm \sigma$	31.1132	31.1074 ± 0.0065			
$\langle r \rangle \pm \sigma$	7.89158	7.89135 ± 0.00051			
$\langle r^2 \rangle \pm \sigma$	9.3758	9.3750 ± 0.0016			
$\langle r^3 \rangle \pm \sigma$	14.4086	14.4065 ± 0.0051			
$\langle r^4 \rangle \pm \sigma$	27.3391	27.3348 ± 0.0190			
$\langle r^5 \rangle \pm \sigma$	62.4142	62.4127 ± 0.0857			
$\langle p^{-2} \rangle \pm \sigma$	5.47952	5.4733 ± 0.0056	5.494	5.495	5.499
$\langle p^{-1} \rangle \pm \sigma$	5.45575	5.45598 ± 0.00029	5.451	5.468	5.468
$\langle p^0 \rangle \pm \sigma$	1	1	9.708	9.998	9.996
$\langle p \rangle \pm \sigma$	35.1964	35.230 ± 0.013	29.784	35.024	35.03
$\langle p^2 \rangle \pm \sigma$	257.094	259.7 ± 1.3	150.1	257.03	257.06
$\langle p^3 \rangle \pm \sigma$	3584.29	3853 ± 204	1076	3678	3653

Tabla 3.2: Valores esperados radiales en el espacio de posiciones y en el de momentos obtenidos i) analíticamente, ii) trabajando en el espacio de posiciones para $\langle r^n \rangle$ y

en el de momentos para $\langle p^n \rangle$ (O1) con $K = 10^6$ e iii) trabajando en el espacio de posiciones para los valores de $\langle p^n \rangle$ (O2). Ver texto para más detalles.

Los valores obtenidos para $\langle r^n \rangle$ son todos bastante buenos excepto en el caso $n = -2$ que es muy sensible a la descripción de $\rho^{(1)}(r)$ a muy cortas distancias del núcleo. Para los valores de $\langle p^n \rangle$ en la opción O1 tenemos resultados similares aunque el error aumenta cuando lo hace n debido a que la distribución de momentos está mucho más expandida que la de posiciones lo que hace que la región asintótica no se describa suficientemente bien con $K = 10^6$. Comentemos aquí que el cálculo de los valores esperados $\langle p^n \rangle$ a partir de una función de onda RHF no es tan directo como el de los valores $\langle r^n \rangle$ [GaMi 93], siendo necesario un algoritmo numérico.

Cuando se trabaja con la opción O2 y $K = 10^6$, $\gamma_{O2}^{(1)}(p)$ está bien calculada hasta $p \sim 14$ a.u. (ver Figura 3.5) por lo que para obtener los momentos $\langle p^n \rangle$ se ha hecho uso del comportamiento asintótico de la densidad a un cuerpo $\gamma^{(1)}(p)$ [Will 75, Kimb 75]

$$\gamma^{(1)}(p) \rightarrow \frac{C_8}{p^8} + \frac{C_{10}}{p^{10}} + \frac{C_{12}}{p^{12}} + \dots \quad (3.65)$$

y del hecho de que el proceso Monte Carlo que hemos seguido proporciona la función $\gamma^{(1)}(p)$ adecuadamente normalizada al número de partículas y el momento $\langle p^2 \rangle$, que lo denotaremos como $2T$ ya que se obtiene como dos veces el valor de la energía cinética del átomo debido al teorema del virial, lo conocemos del muestreo con la función en coordenadas espaciales para el cálculo de la energía total..

Hemos utilizado esta información para obtener la mejor parametrización del tipo (3.65) compatible con nuestros resultados Monte Carlo para la densidad $\gamma^{(1)}(p)$, procediendo como sigue:

1. Con la representación gráfica de la densidad radial $I(p)$ elegimos un valor p_{max} (12 en nuestro caso) hasta el cual la función obtenida no presente oscilaciones debido a errores de muestreo.

2. Elegimos un valor, p_{min} , menor que el anterior desde el cual se observe, aproximadamente, el comportamiento asintótico correcto.
3. Para obtener los C_n óptimos utilizamos un ajuste por mínimos cuadrados, tomando los puntos del intervalo $[p_{min}, p_{max}]$ en bloques de 10, 11, ... puntos y barriendo todo el intervalo.
4. Con los ajustes obtenidos se calculan los valores esperados $\langle p^0 \rangle$ y $\langle p^2 \rangle$ integrando entre cero y p_{max} numéricamente, y desde p_{max} a infinito utilizando la expresión asintótica. A estos valores les llamaremos N_m y T_m respectivamente
5. De entre todos los ajustes llevados a cabo elegimos el que minimice la cantidad

$$\left|1 - \frac{N_m}{N}\right|^2 + \left|1 - \frac{T_m}{T}\right|^2 \quad (3.66)$$

donde N es el número de partículas y T es la energía cinética obtenida en el cálculo de la energía total.

Una vez elegido el ajuste calculamos los diferentes valores esperados como se describe en el punto 4.

Los coeficientes C_n tienen signo alternado. Así, para cada $\langle p^n \rangle$ hay tres entradas: la primera calcula los resultados para los momentos cuando integramos hasta $p = 12$ (A1) sin incluir la contribución asintótica, mientras que las otras dos incluyen la corrección de la cola de la densidad con la parametrización obtenida cuando incluimos en (3.65) hasta C_{14} (columna A2) y, finalmente, en la columna A3 incluyendo hasta el coeficiente C_{18} . Se observa cómo los diferentes valores de $\langle p^n \rangle$ convergen a los resultados analíticos aunque para $n = 3$ se obtiene un error relativo del orden del 4 por ciento que, aunque menor que el obtenido con la opción O1, significa que se debe obtener $\gamma^{(1)}(p)$ con una mayor precisión para valores mayores de p para conectarla allí con el desarrollo asintótico.

Podemos concluir este apartado comentando que el método Monte Carlo permite obtener las diferentes densidades en el espacio de posiciones con una gran precisión, con errores menores del 0.1% en un amplio rango de valores de la variable, siendo para valores muy pequeños de la misma cuando el error relativo aumenta hasta el 1%.

Las densidades en el espacio de momentos han sido obtenidas utilizando dos procedimientos distintos. Uno de ellos es aplicable solo a funciones tipo Hartree-Fock, ya que exige conocer de forma explícita la función de onda en el espacio de momentos, y ha permitido comprobar que el segundo procedimiento, que utiliza directamente la función de onda en el espacio de posiciones, conduce a resultados de precisión similar. El conocimiento del comportamiento asintótico de $\gamma^{(1)}(p)$ ha permitido desarrollar un procedimiento que, con una información mínima que siempre podemos obtener mediante simulación Monte Carlo, permite calcular los valores esperados radiales de esta cantidad con una precisión aceptable. Notemos que esta opción es de carácter general aplicable en cualquier caso si conocemos la función de onda en el espacio de posiciones, como es el caso de las funciones correlacionadas que utilizamos en el presente trabajo.

Capítulo 4

RESULTADOS

Se dedica este capítulo a la presentación y discusión de los resultados obtenidos en el presente trabajo, dividiendo la exposición en dos bloques; el primero de ellos está dedicado al estudio de la energía de los átomos, y el segundo al estudio de las diferentes densidades, comparandolas, cuando sea posible, con las correspondientes densidades no correlacionadas obtenidas analíticamente o bien mediante el método Monte Carlo cuando no sea posible lo anterior.

4.1 Energías

4.1.1 Resultados analíticos con correlaciones lineales

En primer lugar pretendemos llevar a cabo un estudio de los resultados que pueden obtenerse con el método Monte Carlo Variacional de cara a reproducir resultados relacionados con la energía. Este estudio se llevará a cabo tanto a nivel Hartree-Fock como con funciones de onda correlacionadas con las que se puedan llevar a cabo cálculos analíticos en los átomos de Helio, Litio y Berilio, empleando una función de onda factorizada con correlaciones lineales que dependan, exclusivamente, de las distancias relativas, función de estructura muy similar a la proporcionada por el método Coupled

Cluster invariante traslacional-rotacional, incluyendo hasta dos cuerpos, utilizado en física nuclear [BFBBG 90]

$$\Psi = \left(\sum_{i < j} h(r_{ij}) \right) \Phi_{HF} \quad (4.1)$$

Para calcular los valores esperados hemos usado la denominada aproximación algebraica, desarrollando las distintas funciones que aparecen tanto en la función de correlación como en la descripción de los orbitales monoparticulares en la función HF en términos de gaussianas.

$$\phi_n(r) = \sum_{i=1}^{N_s} C(n; i) e^{-\alpha_i r^2}; \quad h(r) = \sum_{k=1}^{N_c} d_k e^{-\delta_k r^2}$$

Con esta parametrización de la función de onda del sistema es posible calcular analíticamente las diferentes integrales que aparecen en el valor esperado del Hamiltoniano electrostático. En este cálculo trabajaremos manteniendo constante la función de onda de campo medio, que será la solución Hartree-Fock, y optimizaremos únicamente el factor de correlación.

Presentamos en la siguiente tabla los mejores valores obtenidos para los tres átomos estudiados, E_c , comparandolas con las energías HF y con las que podemos considerar como exactas, E_e .

	Helio	Litio	Berilio
E_{HF}	-2.861680	-7.432726	-14.573023
E_e	-2.903724	-7.478060	-14.66730
E_{corr}	-2.889347	-7.462032	-14.60618
C	65.8	64.6	35.1

Tabla 4.1: Energía obtenida con la aproximación lineal de la correlación comparada con la energía HF y con la que podemos considerar como exacta, E_e . C representa el

porcentaje de la energía de correlación obtenido con este modelo de función de onda

Como se observa en esta tabla, esta aproximación lineal no proporciona muy buenos resultados, disminuyendo la precisión cuando Z aumenta, debido a que la función de onda no es lo suficientemente flexible como para incorporar los cambios que las correlaciones inducen sobre los orbitales monoparticulares de la solución de campo medio. Como hemos comentado a lo largo de este trabajo, es necesario modificar también en la función de onda prueba aquella parte que depende de la distancia electrón-núcleo.

La obtención de estos resultados requiere el uso de valores de N_s relativamente grandes lo que supone en la práctica un tiempo de cálculo muy elevado y, además, la analiticidad de los cálculos exige formas muy concretas para el factor de correlación. Es por esto por lo que no se puede extender esta forma de calcular ni a la consideración de funciones de onda más complejas ni al estudio de átomos más pesados sin un incremento considerable de cálculo, aunque, sin embargo, estos resultados proporcionan un interesante test del método Monte Carlo Variacional con funciones de onda correlacionadas.

Precisión de los resultados Monte Carlo

En este apartado mostramos los resultados obtenidos con el método MC para la energía del estado fundamental del átomo de Berilio dentro de la aproximación HF en términos de las diferentes magnitudes que caracterizan dicho método. En primer lugar mostramos en la Tabla 4.2 los resultados obtenidos usando caminos aleatorios de diferente longitud. La notación empleada es la introducida previamente: M es el número de bloques y K es el número de movimientos en cada uno de ellos. Recordemos que estos movimientos son de cada una de las tres coordenadas de cada electrón. En todos los casos se ha calculado en uno de cada cinco movimientos para evitar la posible correlación entre dos números aleatorios sucesivos. Se ha usado un factor de escala igual a 1. El valor analítico para la energía es E_a .

$$E_a = -14.573021$$

M	K	σ	ΔH	E
50	1000	0.01	1.78	-14.57
50	10000	0.002	1.67	-14.575
100	5000	0.003	1.67	-14.575
100	50000	0.001	1.72	-14.575
500	10000	0.003	1.72	-14.575
100	500000	0.0004	1.76	-14.5737

Tabla 4.2: *Distintos cálculos MCV de la energía HF del átomo de Berilio parametrizando las funciones de onda monoparticulares en términos de funciones de Slater.*

Se observa que la varianza proporciona una estimación correcta del orden de magnitud del error del método estadístico. También esta varianza presenta el comportamiento esperado con la estadística, ya que al aumentar el número de puntos en un factor 100, esta cantidad se reduce en un factor 10. Notemos además que la división en bloques para estimar σ es estable a partir de $M = 50$ y podemos tomar $M = 100$ como un valor adecuado para este propósito. ΔH estima la proximidad de esta función a la exacta y como vemos es prácticamente constante en todos los cálculos realizados, con valores que fluctúan dentro de la precisión estadística que se tiene en su estimación.

Este mismo comportamiento se tiene con funciones de onda correlacionadas como se muestra en la Tabla 4.3 para el átomo de Berilio con correlaciones lineales

$$E_a = -14.606177$$

M	K	σ	E
100	10000	0.0033	-14.604
100	20000	0.0023	-14.607
100	100000	0.0011	-14.606

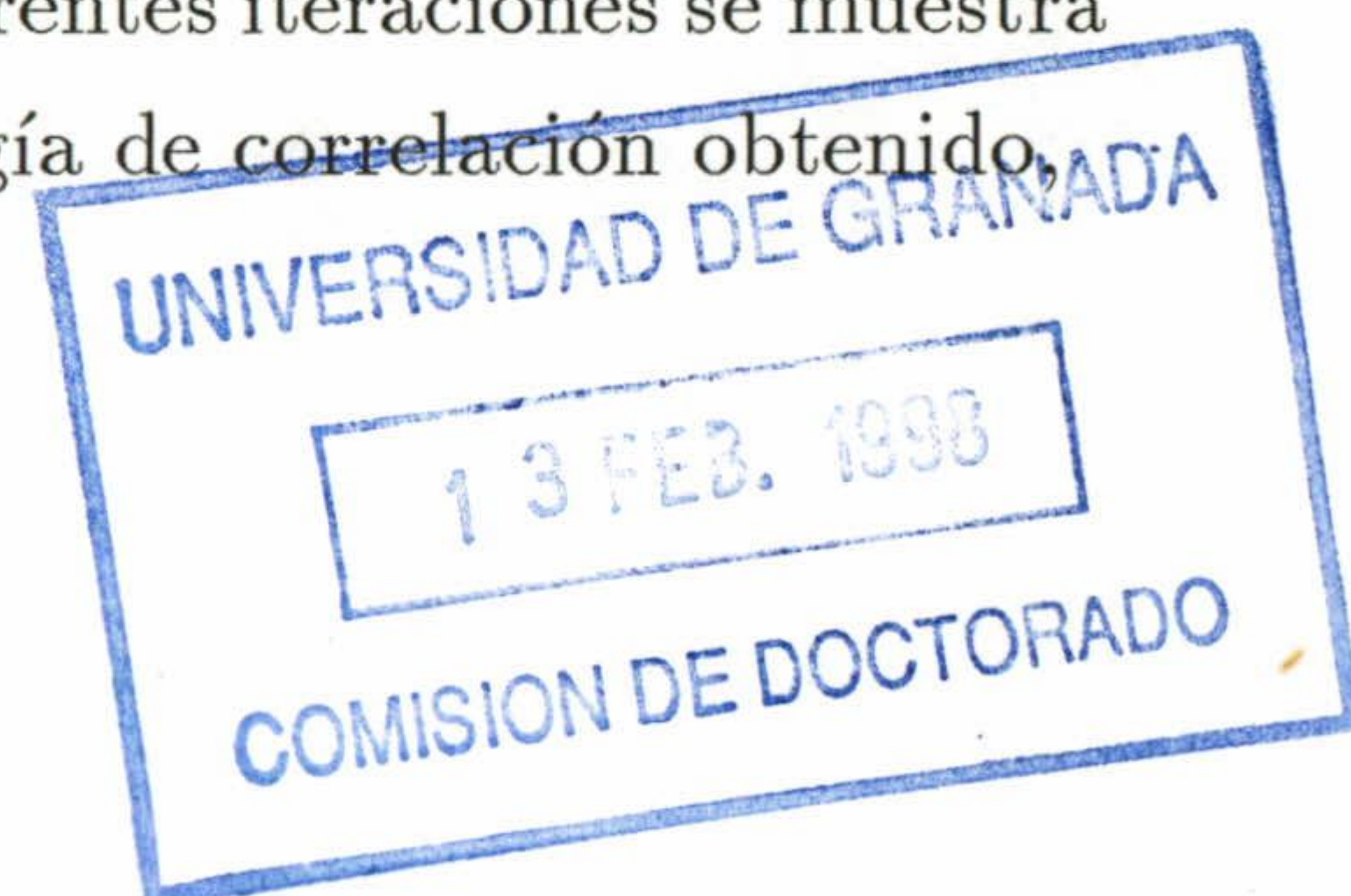
Tabla 4.3 Distintos cálculos MCV de la energía del átomo de Berilio con correlaciones lineales. E_a es el valor analítico de la energía.

Optimización de la función de onda

El proceso más delicado en la aplicación del método MCV es el correspondiente a la optimización de la función de onda, es decir, la búsqueda de los valores óptimos de los parámetros libres de la función de onda dada por la ecuación (2.10). El criterio de búsqueda ha sido discutido en el tercer Capítulo y ahora vamos a ilustrar la viabilidad del mismo sobre el átomo de Magnesio que tiene 12 electrones.

El criterio que seguimos para obtener la función óptima es el de exigir que la fluctuación de la energía local sea mínima, pudiéndose trabajar con dos funcionales distintos para dicha fluctuación (ecuaciones (3.25) y (3.27)), tal y como se expuso en el capítulo anterior. Ambas alternativas conducen al mismo resultado para átomos de menos de 10 electrones pero, sin embargo, hemos comprobado que la segunda no conduce a buenos resultados para átomos de más electrones.

Trabajaremos con la función de onda Ψ_7 anteriormente descrita. El proceso de minimización se inicia con todos los parámetros libres c_k igual a cero, excepto el primero de ellos que se mantiene igual a 0.5 durante todo el cálculo, imponiendo así la condición de cúspide a dos cuerpos. Los resultados obtenidos en las diferentes iteraciones se muestra en la Tabla 4.4, donde C representa el porcentaje de energía de correlación obtenido.



Iteración	t_a	ΔH	E	C
0	68.93	3.19	-199.687(6)	16
1	63.22	2.33	-199.869(4)	58
2	63.40	2.33	-199.865(4)	57
3	63.40	2.33	-199.863(3)	57
4	63.29	2.33	-199.857(2)	55
5	63.38	2.33	-199.859(4)	56
6	63.35	2.33	-199.864(2)	57

Tabla 4.4: Convergencia del método de minimización utilizando la función de onda Ψ_7 en el átomo de Magnesio. El parámetro de escala utilizado ha sido 0.5 y el número de movimientos realizados 2.4×10^6

Como se observa, tras unas pocas iteraciones se estabilizan tanto el número de pasos aceptados en el camino aleatorio, t_a , como la fluctuación en la energía local, ΔH , alcanzándose también un mínimo para la energía.

Este mismo estudio lo repetimos con la función de onda Ψ_9 que incluye correlaciones electrón-electrón-núcleo. Para llevar a cabo la minimización u optimización partimos de la función de onda Ψ_7 anteriormente obtenida, asignando el valor inicial de cero a los dos nuevos parámetros. En este caso ninguno de los dos funcionales de la fluctuación de la energía local discutidos previamente presenta problemas en su aplicación, obteniéndose los mismos resultados con ambos. En la Figura 4.1 se muestra la fluctuación ΔH obtenida en cada una de las iteraciones y, como se observa, se alcanza rápidamente una zona de estabilidad

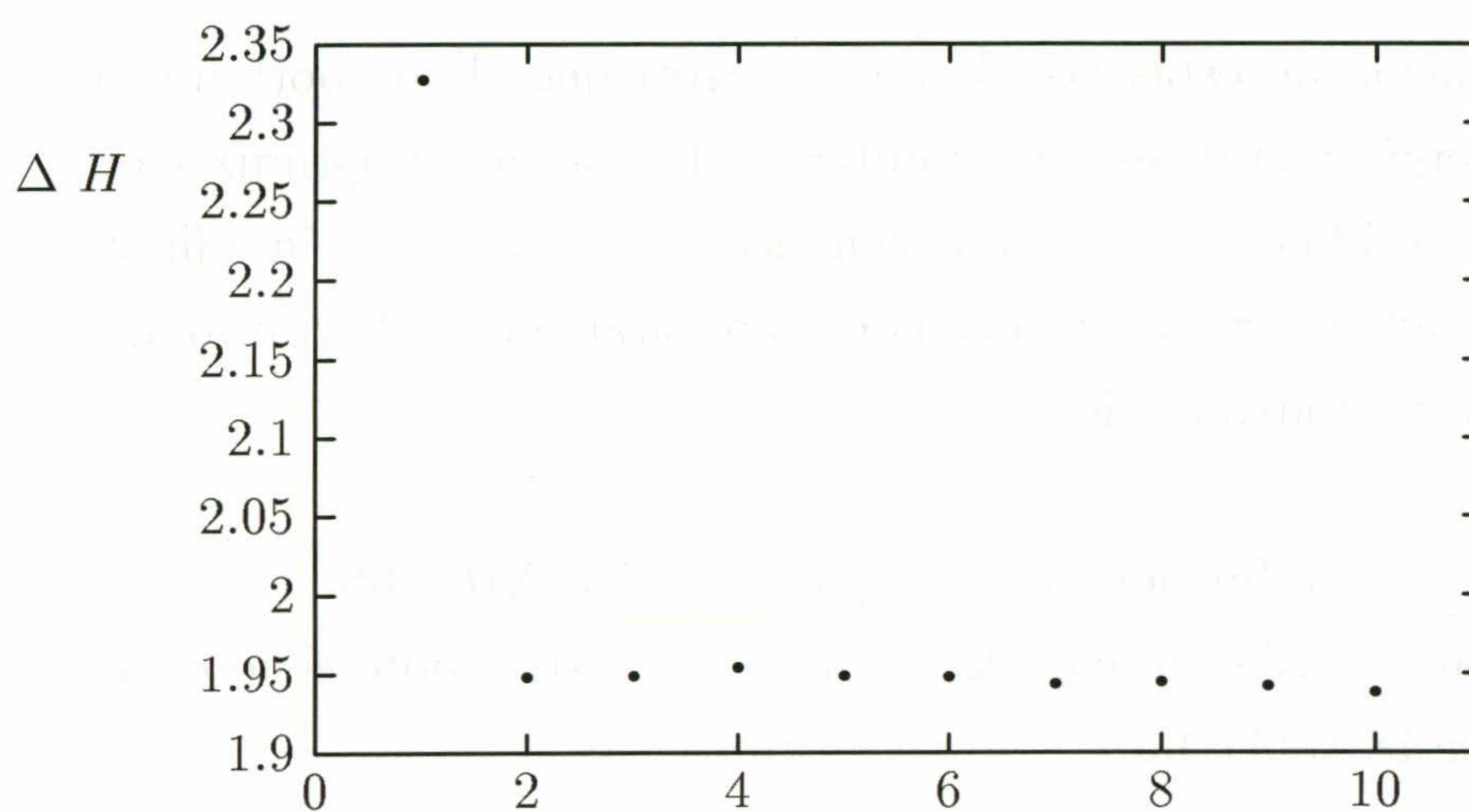


Figura 4.1: Valores de la fluctuación de la energía local en cada una de las iteraciones para el átomo de Magnesio utilizando la función de onda Ψ_9

En la Figura 4.2 se muestran los valores de la energía obtenidos en las iteraciones anteriores. Las barras de error corresponden al valor de la varianza estadística.

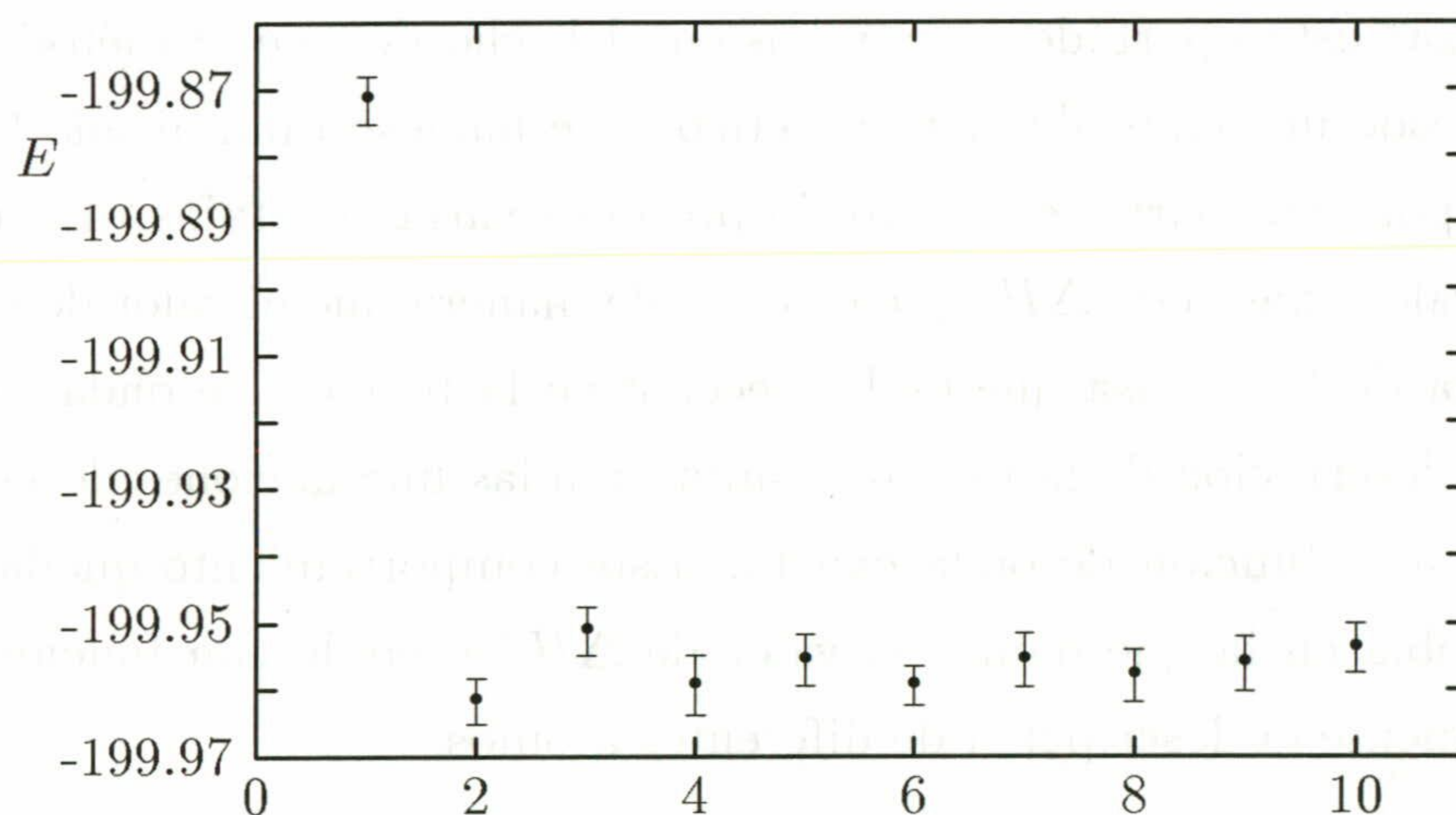


Figura 4.2: Convergencia del método de minimización para la función de onda Ψ_9 en el átomo de Magnesio. En el eje de abscisas se representa la iteración y en el de ordenadas la energía.

La comparación de estas dos figuras muestra que el comportamiento de ambas cantidades, energía y ΔH , es muy similar, de forma que la optimización de la función de onda en el sentido de ΔH mínimo conduce a un valor también mínimo de la energía, lo que supone que el criterio utilizado es comparable con el criterio aplicado usualmente en la aproximación variacional.

Finalmente, con la función de onda que minimiza ΔH , obtenida en la cuarta iteración, hemos llevado a cabo un cálculo con más estadística obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 4.5

	ΔH	E	C
Magnesio	1.95	-199.963(1)	79

Tabla 4.5: *Energía del átomo de magnesio obtenida con Ψ_9 . Se ha realizado un muestreo con 1.2×10^7 pasos y un factor de escala de 0.7.*

Para finalizar este apartado insistamos en el hecho de que el método MCV no sería aplicable desde un punto de vista práctico si se hubiese minimizado la energía en vez de ΔH y, por otra parte, este criterio presenta varias ventajas. En primer lugar, se conoce el valor exacto de ΔH , que es cero, de manera que el valor de dicha fluctuación nos informa de lo precisa que es la elección de la función de onda prueba ya que al mejorar la descripción de la misma disminuirán las fluctuaciones de la energía local al acercarnos a la función de onda exacta. Este comportamiento queda ilustrado en la siguiente tabla en la que damos el valor de ΔH obtenido con funciones que mejoran progresivamente la descripción de diferentes átomos

	Be	C	Ne
Φ_{HF}	1.75	2.78	5.35
Ψ_4	0.57	1.01	2.44
Ψ_7	0.38	0.72	1.81
Ψ_9	0.34	0.64	1.54
Ψ_{17}	0.26	0.59	1.40

Tabla 4.6: *Fluctuación de la energía local para distintas aproximaciones y para distintos átomos*

En esta tabla se comprueba que al pasar de la aproximación Hartree–Fock al caso en que se incluyan las correlaciones electrón–electrón dado por la función Ψ_4 la cantidad ΔH se reduce a casi una tercera parte de su valor, y cómo sigue disminuyendo significativamente cuando se mejora progresivamente la descripción de la correlación en las funciones Ψ_7 , Ψ_9 y Ψ_{17} . La otra ventaja de usar la optimización basada en la minimización de ΔH radica en que se puede calcular de forma relativamente precisa y estable con muchos menos puntos de los que serían necesarios para evaluar la energía con la suficiente precisión como para que se pudiera utilizar con fiabilidad alguno de los algoritmos usuales de búsqueda de extremos, haciendo, pues, viable el uso del Monte Carlo en este tipo de cálculos.

Energía de los átomos Helio–Argon.

Los resultados obtenidos para la energía del estado fundamental de los átomos comprendidos desde el Helio hasta el Argon utilizando las diferentes funciones previamente comentadas se muestran en las Tablas 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10, comparandolas con las energías Hartree–Fock, E_{HF} , y con la energía total no relativista, E_t , obtenida bien en un proceso de minimización con funciones de onda que dependan de las coordenadas relativas (He–Be) o bien estimandola a partir de resultados experimentales una vez deducidas las diferentes correcciones relativistas [CGDPF 93]. También se presenta la

energía de correlación, E_{corr} , para cada uno de los átomos.

Para cada uno de los átomos estudiados se presentan los resultados obtenidos con las diferentes funciones de onda utilizadas, mostrándose la energía obtenida con la función de onda Ψ_n (entre paréntesis se indica el error asociado al último dígito), la fluctuación de la energía local, ΔH , y el porcentaje de energía de correlación, C_n , $n = 4, 7, 9$ y 17 .

	He	Li	Be	B	C
HF	-2.8616	-7.4327	-14.5730	-24.5291	-37.6886
E_{corr}	-0.0421	-0.0453	-0.0943	-0.1248	-0.1564
E_t	-2.9037	-7.4780	-14.6673	-24.6540	-37.7324
Ψ_4	-2.8882(2)	-7.4619(2)	-14.6073(2)	-24.5663(5)	-37.7324(9)
ΔH	0.24	0.38	0.57	0.77	1.01
C_4	63	64	36	30	28
ψ_7	-2.8998(1)	-7.4738(1)	-14.6249(1)	-24.5946(3)	-37.7690(2)
ΔH	0.15	0.24	0.38	0.54	0.72
C_7	91	91	55	52	51
Ψ_9	-2.90301(5)	-7.4729(1)	-14.6332(1)	-24.6120(5)	-37.7957(2)
ΔH	0.085	0.19	0.34	0.49	0.64
C_9	98	89	64	66	68
Ψ_{17}	-2.90363(2)	-7.47669(4)	-14.6379(1)	-24.6168(1)	-37.8023(2)
ΔH	0.035	0.099	0.26	0.42	0.59
C_{17}	100	97	69	69	73

Tabla 4.7: Energías obtenidas con las funciones de correlación de 4, 7, 9 y 17 parámetros para los átomos Helio, Litio, Berilio, Boro y Carbono, comparadas con la energía HF y con resultados correlacionados que pueden considerarse como exactos no relativistas.

	N	O	F	Ne
HF	-54.4009	-74.8094	-99.4093	-128.5471
E_{corr}	-0.1883	-0.2579	-0.3245	-0.3905
E_t	-54.5892	-75.0673	-99.7338	-128.9376
Ψ_4	-54.447(1)	-74.869(1)	-99.478(1)	-128.621(1)
ΔH	1.28	1.64	2.03	2.44
C_4	25	23	21	19
Ψ_7	-54.502(1)	-74.947(1)	-99.575(1)	-128.769(1)
ΔH	0.93	1.21	1.53	1.81
C_7	54	53	51	57
Ψ_9	-54.5390(3)	-75.011(1)	-99.670(1)	-128.877(1)
ΔH	0.81	1.06	1.37	1.54
C_9	73	78	81	85
Ψ_{17}	-54.5456(3)	-75.0146(4)	-99.674(1)	-128.882(2)
ΔH	0.77	0.97	1.18	1.40
C_{17}	77	80	82	86

Tabla 4.8: Energías obtenidas con las funciones de correlación de 4, 7, 9 y 17 parámetros para los átomos Nitrógeno, Oxígeno, Fluor y Neón, comparadas con la energía HF y con una estimación empírica para la energía no relativista de los mismos

	Na	Mg	Al	Si	P
HF	-161.8589	-199.6146	-241.8767	-288.8544	-340.7188
E_{corr}	-0.3956	-0.4383	-0.4696	-0.5050	-0.5403
E_t	-162.2545	-200.0529	-242.3463	-289.3594	-341.2591
Ψ_4	-161.930(2)	-199.682(3)	-241.948(4)	-288.939(3)	-340.796(4)
ΔH	2.81	3.19	3.58	3.98	4.38
C_4	18	15	15	17	14
Ψ_7	-162.091(1)	-199.867(1)	-242.130(1)	-289.120(1)	-340.983(3)
ΔH	2.06	2.33	2.60	2.88	3.17
C_7	59	58	54	53	49
Ψ_9	-162.1848(8)	-199.962(1)	-242.231(1)	-289.223(1)	-341.113(3)
ΔH	1.70	1.95	2.21	2.49	2.78
C_9	82	79	76	73	73

Tabla 4.9: Energías obtenidas con las funciones de correlación de 4, 7 y 9 parámetros para los átomos de Sodio, Magnesio, Aluminio, Silicio y Fósforo, comparadas con la energía HF y con una estimación empírica para la energía no relativista de los mismos

	S	Cl	Ar
HF	-397.5049	-459.4821	-526.8175
E_{corr}	-0.6048	-0.6660	-0.7222
E_t	-398.1197	-460.1481	527.5397
Ψ_4	-397.602(5)		
ΔH	3.97		
C_4	16		
Ψ_7	-397.790(3)	-459.792(4)	-527.118(4)
ΔH	3.48	3.80	4.15
C_7	47	47	42
Ψ_9	-397.938(2)	-459.972(4)	-527.347(3)
ΔH	3.08	3.41	3.73
C_9	72	74	73

Tabla 4.10: Energías obtenidas con las funciones de correlación de 4, 7 y 9 parámetros para los átomos de Azufre, Cloro y Argon, comparadas con la energía HF y con una estimación empírica para la energía no relativista de los mismos

Los resultados mostrados en las Tablas 4.7 y 4.8 coinciden básicamente con los encontrados por Schmidt y Moskowitz [ScMo 90] aunque para algunos átomos la función de onda obtenida es ligeramente diferente a la de estos autores. Los hechos más destacables de los resultados mostrados en estas tablas los resumimos en los siguientes puntos

- Los resultados obtenidos cuando solo se introducen correlaciones entre parejas de electrones, es decir cuando se trabaja con la función de onda Ψ_4 , son insuficientes y solo en los átomos más ligeros como Helio y Litio es posible obtener un 64% de la energía de correlación, disminuyendo rápidamente este porcentaje para los demás átomos. En particular, para los más pesados, no hemos incluido los resultados obtenidos con Ψ_4 por ser muy inestables. La razón de este mal comportamiento se encuentra, tal y como vimos en el átomo de Helio en el Capítulo 2, en el

reordenamiento de los orbitales monoparticulares de la solución de campo medio en presencia de la correlación, lo cual no es tenido en cuenta en la presente aproximación.

- La energía proporcionada por la función de onda Ψ_4 para los átomos de He, Li y Be es muy parecida a la obtenida analíticamente con la inclusión de correlaciones lineales entre parejas de electrones (Tabla 4.1). Esto apunta a que dentro de esta aproximación factorizada se puede linealizar el factor de correlación, despreciando correlaciones a tres o más electrones.
- La función de onda Ψ_7 incluye, tal y como hemos comentado, las correlaciones electrón-electrón y electrón-núcleo, siendo el papel de éstas últimas el de modificar los orbitales monoparticulares respecto de su forma en la aproximación Hartree-Fock debido a la presencia de las primeras. Tal y como vimos en el caso del Helio, donde se puede hacer todo el cálculo de forma analítica, dicho efecto no es despreciable y tiene una repercusión importante en la energía de correlación tal y como se refleja en las tablas anteriores, de forma que se consigue más del 90% de la misma en los átomos ligeros como Helio y Litio, y del orden del 50% para los demás átomos, no presentándose los problemas de inestabilidad que aparecían con Ψ_4 en el estudio de los átomos más pesados.
- Los valores de la energía no se modifican más allá del 1% cuando se introducen más parámetros para describir la correlación electrón-electrón o la electrón-núcleo [ScMo 90], pero sí mejoran apreciablemente con la utilización de la función de onda Ψ_9 , que incluye correlaciones electrón-electrón-núcleo. Esta mejora es realmente notable para los átomos del Nitrógeno al Argon y también para el Helio, en el que se recupera casi toda la energía de correlación. La mejora no es tan importante en los átomos de Berilio, Boro y Carbono donde juega un papel especial la llamada correlación no dinámica asociada a la cuasi-degeneración $2s-2p$ que posteriormente comentaremos. El átomo de Litio es un caso anómalo pues se obtiene un resultado peor que con la función de onda Ψ_7 a pesar de que Ψ_9

la generaliza. Recordemos en este punto que la función de onda óptima no es la que minimiza la energía sino la fluctuación de la energía local. Comentemos que un cálculo con Ψ_9 para el átomo de Litio en el que fijamos los coeficientes obtenidos con Ψ_7 y dejamos variar solo los dos nuevos coeficientes conduce a un mejor valor de la energía (-7.4739) que si dejamos variar los nueve parámetros variacionales, pero se obtiene un peor valor de ΔH . Los átomos de Litio, Berilio, Boro y Carbono serán estudiados con más detalle en las próximas secciones.

- La función de onda Ψ_{17} , que mejora la descripción de las correlaciones a tres cuerpos, modifica los resultados anteriores, especialmente en el caso anómalo del átomo de Litio, aunque la importancia de dicha modificación decrece cuando aumenta el número de electrones de forma que para el átomo de Neón los resultados con Ψ_9 y Ψ_{17} prácticamente coinciden. Hemos comprobado que para átomos más pesados, como Sodio o Magnesio, los resultados no mejoran. Es por esto por lo no se ha utilizado en la descripción de átomos de más de diez electrones.

Aunque los resultados obtenidos con estas funciones son bastante buenos para la mayoría de los átomos estudiados, nos planteamos cómo pueden ser mejoradas sin cambiar sustancialmente la estructura de las mismas. Por una parte se ha apuntado la necesidad de hacer que la función de onda de campo medio entre en el proceso de minimización, adoptando, si es preciso, una forma más sencilla para describirla. En este sentido se ha comprobado que la variación de los orbitales monoparticulares que conforman la función de campo medio en el proceso de optimización acelera la convergencia, produciendo mejores resultados para átomos ligeros. Sin embargo los resultados obtenidos para el átomo de Neón son similares con o sin variación de estos orbitales [ScMo 90], siendo también en este átomo donde la inclusión de más parámetros en la función de correlación no aporta mejoras significativas. En nuestra opinión una función de correlación más eficiente debe ser capaz de diferenciar aquellas parejas de electrones de una misma capa para las que los efectos de la correlación sean importantes, de aquellas para las que no lo sean. Esto, evidentemente, no lo hace la función de onda prueba con la que aquí trabajamos en la que se utiliza una correlación promedio común para todas

las parejas de electrones.

Un estudio de la influencia de la consideración de una función de onda de campo medio que varíe en el proceso de minimización no solo en la energía sino en las diferentes densidades a uno y dos cuerpos será llevado a cabo en las próximas secciones, así como también de la importancia de la mezcla de configuraciones para describir adecuadamente la cuasi-degeneración $2s-2p$ en los átomos de Berilio, Boro y Carbono.

Función de onda con mezcla de configuraciones

Como se ha visto en el apartado anterior, los átomos de Berilio, Boro y Carbono no están bien descritos con las funciones de onda Ψ_n . Aunque la función de onda Ψ_9 mejora apreciablemente a la Ψ_7 y la Ψ_{17} a las anteriores, los resultados son significativamente peores que en el resto de los átomos. Esto mismo ocurre utilizando factores de correlación más complejos [UWW 88a, ScMo 90, AlCo 97]. La razón, como se ha apuntado, es que en estos átomos aparece la denominada cuasi-degeneración $2s-2p$, que describimos en el capítulo anterior.

La función de onda empleada para describir estos átomos es de la forma

$$\Psi_{n,1} = F_n (\Phi_1 + \lambda\Phi_2) \quad (4.2)$$

donde Φ_1 y Φ_2 son dos determinantes de Slater que representan a las configuraciones $1s^2 2s^2 2p^k$ y $1s^2 2p^{k+2}$, con $k = 0, 1, 2$ para Berilio, Boro y Carbono respectivamente, y F_n es la función de correlación con n parámetros variacionales. Los determinantes Φ están contruidos con orbitales monoparticulares obtenidos resolviendo las ecuaciones Hartree-Fock monoconfiguracional con cada una de las configuraciones anteriores en el caso del Berilio, y con los orbitales monoparticulares obtenidos con la primera de las configuraciones en el caso del Boro y Carbono. Su forma explícita se muestra en el Apéndice C.

También hemos estudiado una función de onda con un factor de correlación dependiente de la configuración [SGB 97b], en la forma

$$\Psi_{(n,n),1} = F_n^{(1)} \Phi_1 + \lambda F_n^{(2)} \Phi_2 \quad (4.3)$$

donde $F_n^{(1)}$ y $F_n^{(2)}$ son funciones de correlación con n -parámetros cada una. Los resultados que se obtienen con la función de onda $\Psi_{9,1}$, $\Psi_{17,1}$ y $\Psi_{(9,9),1}$ los mostramos en la Tabla 4.11 donde se comparan con la energía Hartree-Fock, E_{HF} , con la obtenida en un cálculo Hartree-Fock multiconfiguracional, E_m , que consiste en minimizar con una función de onda prueba como la anterior pero tomando $F = 1$ [CGDPF 93], y con la obtenida con la función de onda Ψ_9

	Berilio	Boro	Carbono
E_{HF}	-14.5730	-24.5291	-37.6886
E_m	-14.6168	-24.5638	-37.7063
C_m	46	28	11
Ψ_9	-14.6332(1)	-24.612(1)	-37.7957(2)
ΔH	0.34	0.49	0.64
C_9	64	66	68
$\Psi_{9,1}$	-14.6471(2)	-24.6270(3)	-37.8082(3)
ΔH	0.35	0.47	0.63
$C_{9,1}$	79	78	76
$\Psi_{17,1}$	-14.6477(2)	-24.6324(2)	-37.8113(3)
ΔH	0.25	0.41	0.58
$C_{17,1}$	79	83	79
$\Psi_{(9,9),1}$	-14.6542(1)	-24.6296(2)	-37.8089(6)
ΔH	0.35	0.46	0.61
$C_{(9,9),1}$	86	81	77

Tabla 4.11: Energía y porcentaje de la energía de correlación usando diferentes funciones de onda para los átomos de Berilio, Boro y Carbono.

Se puede comprobar que al usar esta función de onda con dos configuraciones, se obtiene una precisión similar a la alcanzada para los átomos que no presentan la cuasi-degeneración usando un solo determinante, aunque el valor de ΔH apenas se ve afectado.

Es interesante notar que el efecto es más importante cuanto más ligero es el átomo, que coincide cualitativamente con lo que ocurre cuando se usa una función sin correlación y en consecuencia se puede hablar de que ambos efectos son casi independientes.

Por otra parte, la utilización de una función de onda con un factor de correlación dependiente de la configuración es importante sólo en el Berilio ya que en los otros dos átomos no aporta ninguna mejora apreciable en la energía.

Comentemos finalmente que esta función de onda prueba con dos configuraciones aún es muy simple y compacta. Con estas funciones el muestreo utilizando el algoritmo de Ceperley, Chester y Kalos se puede realizar de forma sencilla sin que aumente significativamente el tiempo de cálculo.

Variación de la función de onda de campo medio

En los casos anteriores se han variado solo los parámetros de la correlación y el parámetro de mezcla en el caso de que haya mezcla de configuraciones. Consideremos en este apartado las funciones de onda monoparticulares que conforman la función de onda de campo medio y que, en la aproximación Hartree-Fock que estamos utilizando, se desarrollan en términos de funciones de Slater. Con objeto de dar más flexibilidad a esta parte de la función de onda, tomaremos los coeficientes lineales del desarrollo como nuevos parámetros variacionales. Con esto pretendemos que los ceros de la función de onda total no estén prefijados por la aproximación Hartree-Fock lo cual es importante en la evaluación de diferentes cantidades. También puede trabajarse con una base más pequeña que la utilizada en el cálculo HF con objeto de tener un número menor de parámetros libres a fijar. La inclusión de esta nueva libertad en la función de onda complica de forma apreciable el proceso de optimización debido a la estructura de los determinantes que hace que no se pueda, en general, realizar de forma sencilla el cálculo de las derivadas necesarias en el proceso de optimización, y por esto lo hemos llevado

a cabo para en el Litio y en el Berilio, que, por otra parte, es donde se espera que estas correcciones sean más importantes. En el Litio hemos utilizado la misma base que en el cálculo HF, mientras que en el caso del Berilio hemos utilizado una base más pequeña, habiendo comprobado que los resultados apenas difieren cuando hacemos esto.

Un punto que hay que destacar es el siguiente: cuando se modifiquen los coeficientes lineales de las funciones de onda monoparticulares ya no tendremos la solución Hartree-Fock y por tanto no se verificará la condición de cúspide electrón-núcleo por lo que con objeto de poder recuperar dicha condición se introduce en la función de correlación un término lineal en las coordenadas r_i , es decir, la configuración $m_k = 1$, $n_k = o_k = 0$, haciendo que las funciones de onda tengan ahora 8, 10 y 18 parámetros variacionales en el factor de correlación así que serán denotadas por Ψ_8 , Ψ_{10} y Ψ_{18} , respectivamente. También hemos trabajado con las funciones de onda $\Psi_{8,1}$ y $\Psi_{10,1}$ en el átomo de Berilio para tener en cuenta simultáneamente los efectos de la mezcla de configuraciones y la variación de la función de onda de campo medio.

Los resultados obtenidos para la energía de los átomos de Litio y Berilio se muestran en la siguiente tabla

Litio	Ψ_7	Ψ_8	Ψ_9	Ψ_{10}	Ψ_{17}	Ψ_{18}
E	-7.4738(2)	-7.4742(1)	-7.4729(1)	-7.4761(6)	-7.4767(4)	-7.4775(4)
ΔH	0.24	0.24	0.19	0.18	0.099	0.082
C	90.6	91.4	88.6	95.7	97	98.8
Berilio	Ψ_9	Ψ_{17}	$\Psi_{9,1}$	$\Psi_{17,1}$	$\Psi_{8,1}$	$\Psi_{10,1}$
E	-14.6332(1)	-14.6379(1)	-14.6471(1)	-14.6477(2)	-14.6495(1)	-14.6523(1)
ΔH	0.34	0.26	0.35	0.25	0.43	0.40
C	64	69	79	79	81	84

Tabla 4.12: Valores de la energía (E) y del porcentaje de energía de correlación, (C), para los átomos de Litio y Berilio, obtenidos variando la función de onda de campo medio, comparados con los obtenidos usando la solución Hartree-Fock para la misma.

Son varios los comentarios que podemos hacer con respecto a los resultados obtenidos para el átomo de Litio

- La función de onda Ψ_7 es especialmente adecuada, dentro del espacio en el que variamos, ya que la inclusión de más grados de libertad en Ψ_8 no mejora apreciablemente los resultados.
- La función de onda Ψ_{10} mejora notablemente a Ψ_9 y lo mismo ocurre con Ψ_{18} con respecto a Ψ_{17} . Esto es debido a que la inclusión de correlaciones electrón-electrón-núcleo afecta de forma importante al resto de la función de onda, y en particular a la función de onda de campo medio, de forma que no es suficiente la inclusión de correlaciones dependientes de las coordenadas r_i en el factor de correlación para tener en cuenta este efecto. Esto se verá con más claridad en el estudio de la diferentes densidades a uno y dos cuerpos.

Con respecto al átomo de Berilio los resultados son similares a los del átomo de Litio aunque hay que hacer notar la necesidad de trabajar simultáneamente con una función de onda de campo medio variable junto con una mezcla de configuraciones para obtener buenos valores de la energía aunque el valor de ΔH no disminuye.

4.2 Densidades

En esta sección nos centraremos en lo que constituye el núcleo del presente trabajo: estudiar el efecto de las correlaciones sobre las densidades a uno y dos cuerpos en los espacios de posiciones y momentos utilizando el método Monte Carlo para su construcción, comparando los resultados correlacionados con los Hartree-Fock.

Una primera reflexión en torno a la valoración de los resultados para la energía total respecto de lo aceptable que es la función de onda con la que la obtenemos se tiene a través del teorema del Virial ya que en estos sistemas, dado que la interacción es de tipo

culombiano, la energía total puede calcularse como la mitad de la energía potencial, esto es

$$E = \frac{1}{2} \langle V \rangle = \frac{1}{2} [-Z \langle r^{-1} \rangle + \langle r_{12}^{-1} \rangle] \quad (4.4)$$

que como vemos solo involucra los momentos de orden -1 de las densidades a uno y dos cuerpos en el espacio de posiciones y que es una información mínima acerca de la función de onda exacta de los átomos estudiados.

Las expresiones necesarias para obtener las diferentes densidades se encuentran en el Capítulo 3, donde se llevó a cabo un estudio acerca de la calidad de los resultados obtenidos con el método Monte Carlo en el átomo de Neón en la aproximación Hartree-Fock. Es de esperar que la precisión de los resultados que obtengamos con funciones de onda correlacionadas sea similar a la encontrada a nivel Hartree-Fock.

4.2.1 Densidad a un cuerpo en el espacio de posiciones

Es conocido que las magnitudes menos afectadas por las correlaciones entre los electrones son las densidades a un cuerpo, especialmente en el espacio de posiciones, $\rho^{(1)}(\vec{r})$ (en todo este Capítulo trabajaremos con densidades esféricamente promediadas). A pesar de esto una función de onda que no esté suficientemente correlacionada puede conducir a resultados erróneos tal y como comprobamos con el átomo de Helio en el Capítulo 2. Esto mismo puede comprobarse en cualquiera de los átomos aquí estudiados cuando se utiliza la función de onda Ψ_4 ya que no es lo suficientemente flexible como para tener en cuenta la modificación de la función de campo medio por la acción de las correlaciones.

Un procedimiento estadístico como el método Monte Carlo permite obtener las densidades a uno, $\rho^{(1)}(\vec{r})$, y dos cuerpos, $\rho^{(2)}(\vec{r}_{12})$, con gran precisión excepto cerca del origen y a muy grandes distancias donde la calidad de los resultados no es tan buena

debido a que el muestreo es, en general, insuficiente. Esto no impide que los diferentes valores esperados del tipo $\langle r^n \rangle$ y $\langle r_{12}^n \rangle$ estén perfectamente determinados excepto en el caso $n = -2$ donde, no obstante, se comete un error relativo menor del 1%.

El estudio de las diferencias entre las densidades Hartree-Fock y correlacionada será llevado a cabo de dos maneras diferentes: en la primera compararemos magnitudes globales como los valores esperados radiales o momentos electrónicos de orden n

$$\langle r^n \rangle = 4\pi \int_0^\infty r^{n+2} \rho^{(1)}(r) dr \quad (4.5)$$

que proporcionan, para los distintos n , una valoración, en diferentes regiones del espacio, de la densidad con la que se calculan, y en la segunda estudiaremos la variación local de cada una de las densidades por medio de la función $\Delta_n\{f(r)\}$ definida como

$$\Delta_n\{f(r)\} = f_n(r) - f_{RHF}(r) \quad (4.6)$$

es decir, la diferencia entre la magnitud $f(r)$ calculada con la función de onda correlación Ψ_n y el valor que para la misma se obtiene en la aproximación RHF. Aquí tomaremos $f(r)$ como la densidad radial a un cuerpo, $D(r) = 4\pi r^2 \rho^{(1)}(r)$.

En primer lugar haremos un estudio detallado de los átomos Helio, Litio, Berilio y Neón ya que, como hemos visto en la sección anterior, presentan características diferenciadoras entre sí y muestrean adecuadamente a los demás sistemas estudiados, pasando posteriormente a presentar los resultados obtenidos para los demás átomos.

En la Tabla 4.13 mostramos los valores esperados radiales $\langle r^n \rangle$ para los átomos comentados obtenidos con las diferentes funciones de onda de este trabajo (entre paréntesis se muestra el error asociado al último dígito), comparados con los resultados Hartree-Fock (HF) y con otros que pueden ser considerados como exactos ya que incorporan más del 99% de la energía de correlación.

		$\langle r^{-2} \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^3 \rangle$
He (1S)	<i>HF</i>	11.9910	3.3746	1.8546	2.3697	3.8812
	Ψ_4	10.78(4)	3.1968(6)	1.9546(4)	2.616(1)	4.451(3)
	Ψ_7	12.00(9)	3.3769(6)	1.8489(4)	2.349(1)	3.818(4)
	Ψ_9	12.8(9)	3.3745(6)	1.8554(3)	2.372(1)	3.885(3)
	Ψ_{17}	11.90(3)	3.3748(6)	1.8564(3)	2.377(1)	3.904(3)
	[ABG 95]	12.0348	3.3766	1.8589	2.3869	3.9359
Li (2S)	<i>HF</i>	30.217	5.715	5.0198	18.622	94.583
	Ψ_7	30.1(1)	5.719(1)	4.992(1)	18.32(1)	91.88(8)
	Ψ_9	30.1(1)	5.695(1)	5.245(1)	20.52(1)	108.5(1)
	Ψ_{17}	30.0(1)	5.706(1)	5.162(1)	20.09(1)	107.8(1)
	[YaDr]	30.241	5.718	4.9895	18.35	92.6036 ⁽¹⁾
	Ψ_{18}	30.3(3)	5.714(3)	5.014(3)	18.40(3)	91.3(2)
	Ψ_{10}	30.2(3)	5.721(3)	4.978(3)	18.22(3)	91.1(3)
	Ψ_8	30.1(3)	5.720(1)	5.002(1)	18.53(1)	94.5(1)
Be (1S)	<i>HF</i>	57.624	8.4087	6.1288	17.319	63.149
	Ψ_7	57.7(6)	8.409(2)	6.117(1)	17.193(6)	62.20(4)
	Ψ_9	57.4(3)	8.386(2)	6.272(1)	18.173(6)	67.59(4)
	Ψ_{17}	57.2(2)	8.413(2)	6.178(1)	17.798(7)	66.97(5)
	[KCR 95]	57.59808	8.42735	5.97256	16.2476	56.772
	$\Psi_{10,1}$	58.1(7)	8.435(1)	5.9583(7)	16.215(5)	57.23(4)
	$\Psi_{8,1}$	57.7(6)	8.44(3)	5.873(1)	15.70(1)	54.54(7)
	$\Psi_{(9+9),1}$	57.5(6)	8.399(4)	6.216(1)	17.88(1)	66.23(7)
	$\Psi_{17,1}$	57.6(3)	8.399(2)	6.257(1)	18.378(6)	70.67(5)
	$\Psi_{9,1}$	57.2(3)	8.398(2)	6.199(1)	17.749(6)	65.41(4)
Ne (1S)	<i>HF</i>	414.90	31.113	7.8915	9.3757	14.408
	Ψ_4	402(4)	30.90(2)	7.709(1)	8.715(3)	12.46(1)
	Ψ_7	420(15)	31.02(2)	7.943(1)	9.452(4)	14.45(1)
	Ψ_9	410(4)	31.11(2)	7.930(1)	9.497(3)	14.74(1)
	Ψ_{17}	412(4)	31.11(2)	7.905(1)	9.473(4)	14.97(2)
	[MMS 96]	414.88	31.109	7.9385	9.5565	

Tabla 4.13: Valores esperados radiales para los átomos de Helio, Litio, Berilio y Neón obtenidos con diferentes funciones de onda y comparados con los resultados Hartree-Fock y con otros considerados como exactos. ⁽¹⁾ Ref. [King 89]

Son varias las conclusiones que se pueden extraer en torno a los valores de los momentos recogidos en esta Tabla:

- Los valores esperados para el átomo de Helio convergen adecuadamente a aquellos considerados como exactos de forma que las funciones de onda consideradas en el presente trabajo son lo suficientemente flexibles no solo para reproducir la energía del sistema sino para dar cuenta de la distribución espacial de los electrones con respecto al núcleo.
- Para el átomo de Litio la situación es completamente diferente: mientras que las funciones de onda con 7, 9 y 17 parámetros variacionales en el factor de correlación proporcionan valores de la energía que convergen al valor exacto, la distribución de electrones $\rho^{(1)}(r)$ se aleja notablemente de la exacta a grandes distancias del núcleo tal y como se refleja en los momentos electrónicos $\langle r^n \rangle$, $n = 2, 3$: mientras que la función de onda Ψ_7 contrae al átomo cerca del núcleo proporcionando resultados muy similares a los considerados como exactos, la introducción de la correlación electrón-electrón-núcleo dispersa al átomo mucho más de lo necesario. Para evitar esta aparente divergencia de resultados es necesario modificar la función de onda de campo medio en el proceso de minimización y así los resultados obtenidos con las funciones de onda Ψ_8 , Ψ_{10} y Ψ_{18} son bastante más próximos a los exactos.
- Algo similar ocurre en el átomo de Berilio con Ψ_7 , Ψ_9 y Ψ_{17} aunque aquí incluso la descripción proporcionada por Ψ_7 es bastante pobre. Se observa que tras la inclusión de mezcla de configuraciones los cálculos con $\Psi_{9,1}$ y $\Psi_{(9+9),1}$ proporcionan una densidad que difiere de la exacta principalmente a grandes distancias, haciéndose necesario dar libertad a la función de onda de campo medio, junto a la mezcla de configuraciones, para obtener resultados coherentes. En concreto la función de onda $\Psi_{10,1}$ proporciona momentos electrónicos muy próximos a los exactos a pesar de que la energía de correlación que proporciona no supera el 85% de la exacta.

- Ya para el átomo de Neón se obtiene resultados bastante precisos con la función de onda Ψ_9 lo que indica que la variación de la función de onda de campo medio pierde progresivamente importancia hasta perderla para átomos de diez electrones, aunque es imprescindible incluir las correlaciones electrón-electrón-núcleo para conseguir un buen comportamiento a grandes distancias.

A continuación representamos para los átomos estudiados las diferencias Δ_n asociadas a la densidad de carga radial $D(r)$.

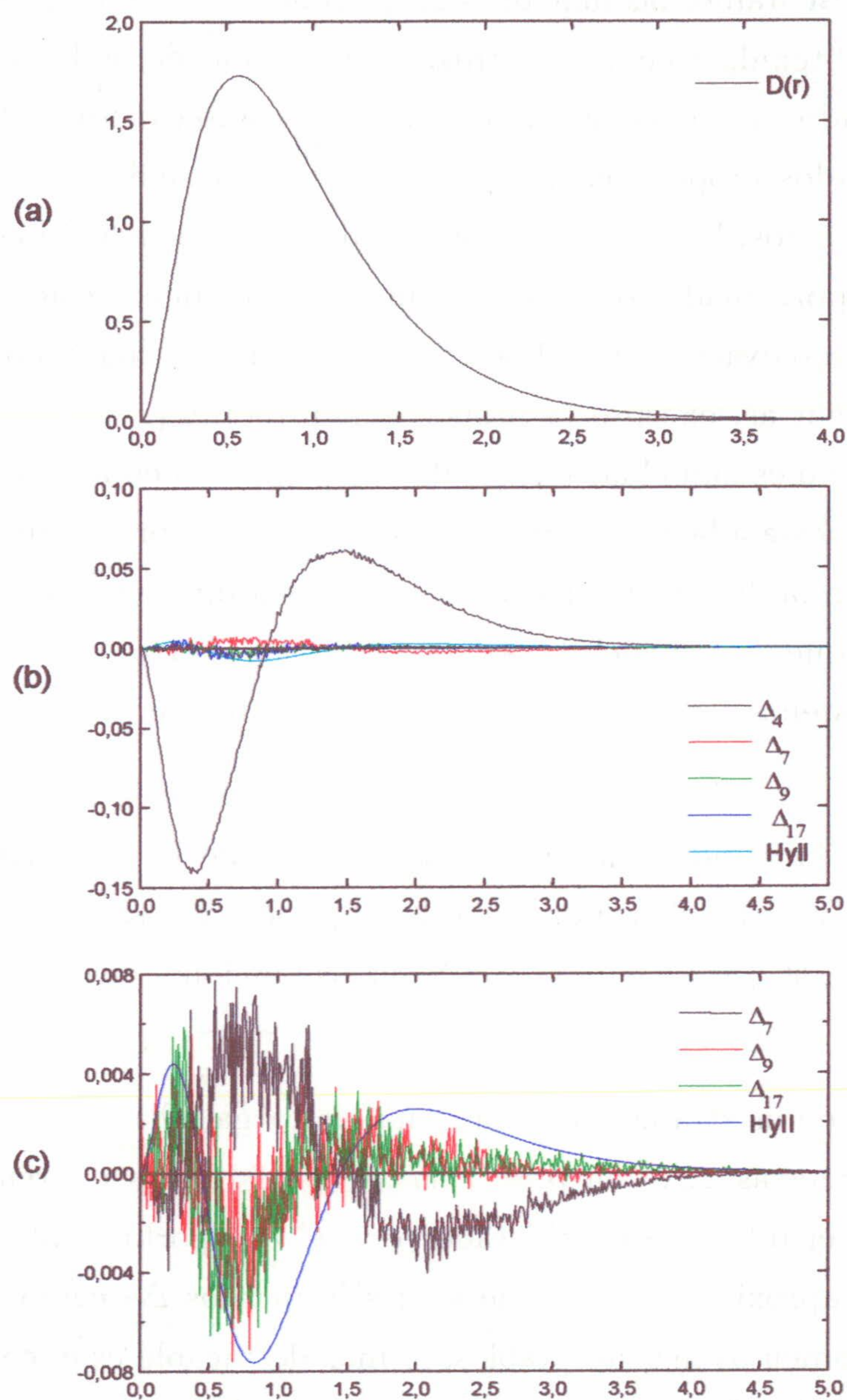


Figura 4.3: a) Densidad radial, $D(r)$, del átomo de Helio obtenida con la función Ψ_{17} , b) diferencias Δ_n , $n = 4, 7, 9, 17$ para esta densidad comparadas con la obtenida con una función de onda tipo Hylleraas, c) lo mismo que en la figura b) pero sin la diferencia Δ_4 .

En la Figura 4.3a mostramos dicha densidad para el átomo de Helio, mientras que en

la Figura 4.3b representamos las funciones $\Delta_n\{D(r)\}$, con $n = 4, 7, 9$ y 17 , comparadas con la diferencia obtenida cuando se utiliza una función de onda tipo Hylleraas que proporciona resultados que pueden ser considerados como exactos [ABG 95]. Como se observa, los resultados proporcionados por la función de onda Ψ_4 se alejan considerablemente de los exactos, lo que era de esperar por lo ya comentado con anterioridad. Las diferencias proporcionadas por las otras funciones de onda se acercan en magnitud a la considerada como exacta. En la Figura 4.3c, con una escala diferente, se muestran estas mismas diferencias, excepto la proporcionada por Ψ_4 . Se observa que el comportamiento de Ψ_7 no es aún el adecuado, de forma que a medias y largas distancias la diferencia Δ_7 es opuesta a la exacta, mientras que Δ_9 y Δ_{17} prácticamente se superponen, coincidiendo con la diferencia proporcionada por la función de onda tipo Hylleraas, así que, aunque pequeño, el papel de las correlaciones electrón-electrón-núcleo es importante en este sistema al conseguir el comportamiento adecuado.

Un estudio similar lo vamos a hacer para los átomos de Litio, Berilio y Neón. Para el Litio utilizaremos las funciones de onda Ψ_7 , Ψ_{17} , Ψ_{10} y Ψ_{18} ; para el Berilio las funciones Ψ_7 , Ψ_{17} , $\Psi_{9,1}$, $\Psi_{8,1}$ y $\Psi_{10,1}$, y para el Neón las funciones de onda Ψ_4 , Ψ_7 , Ψ_9 y Ψ_{17} .

En la Figura 4.4a se muestra la densidad radial de carga, $D(r)$, para el átomo de Litio y en 4.4b las diferencias Δ_n , con $n = 7, 17, 10$ y 18 . Estas diferencias son siempre pequeñas en todo el intervalo considerado pero el comportamiento de la función es diferente según la aproximación considerada; si tomamos Δ_7 como referencia ya que proporciona los momentos más aceptables, lo más destacable es el comportamiento de Δ_{17} a largas distancias donde es significativamente diferente al resto de las aproximaciones (esto mismo ocurre con Δ_9 aunque no la hemos representado). Las demás funciones, aunque a largas distancias muestran un comportamiento similar, no presentan una sistemática a cortas y medias distancias que permita diferenciar la contribución de las distintas aportaciones realizadas sobre la función de onda prueba.

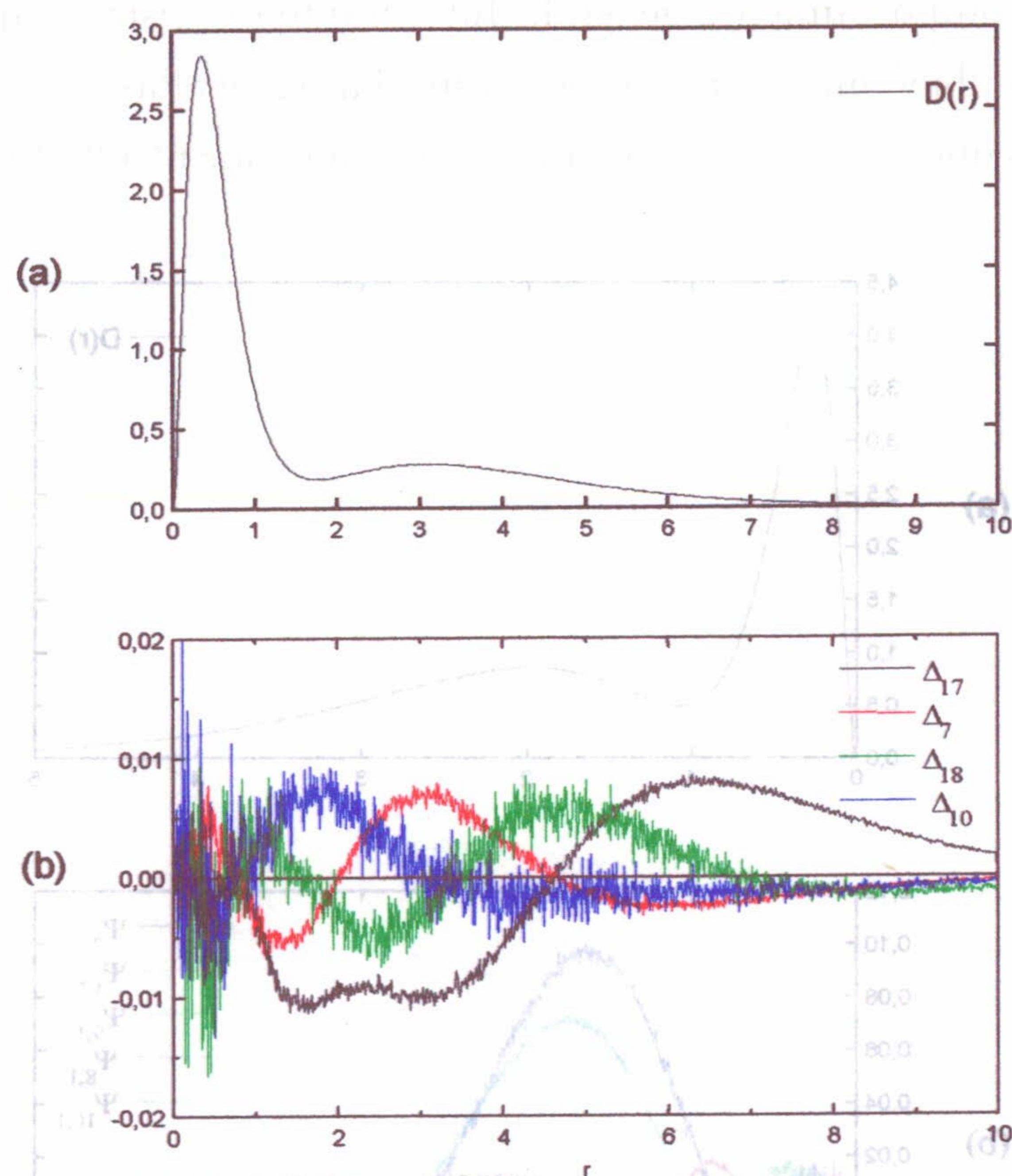


Figura 4.4: a) Densidad radial $D(r)$ del átomo de Litio y b) diferencias Δ_n obtenidas con Ψ_7 , Ψ_{17} , Ψ_{10} y Ψ_{18} .

En la Figura 4.5a se muestra la densidad radial de carga, $D(r)$, para el átomo de Berilio y en 4.5b las diferencias Δ_n , con $n = 7, 17, (9, 1), (8, 1)$ y $(10, 1)$. Este átomo permite contrastar los distintos elementos incluidos en nuestras funciones de onda prueba. Los valores de los momentos $\langle r^2 \rangle$ y $\langle r^3 \rangle$ recogidos en la Tabla 4.13 muestran que sólo se logran buenos resultados cuando, simultáneamente, se tienen en cuenta mezcla de configuraciones y variación de los coeficientes de las funciones de onda monoparticulares. En la Figura 4.5b se aprecia una notable diferencia entre las funciones que incluyen estos efectos ($\Psi_{8,1}$ y $\Psi_{10,1}$) de las demás y aunque la presencia de las correlaciones electrón-electrón-núcleo en $\Psi_{10,1}$ provoca una ligera diferencia respecto de $\Psi_{8,1}$,

no se modifica el comportamiento general. Interesante es destacar que las otras funciones presentan también un comportamiento similar entre ellas, aunque muy diferente de las dos primeras que consideraremos como nuestro mejor resultado para este átomo.

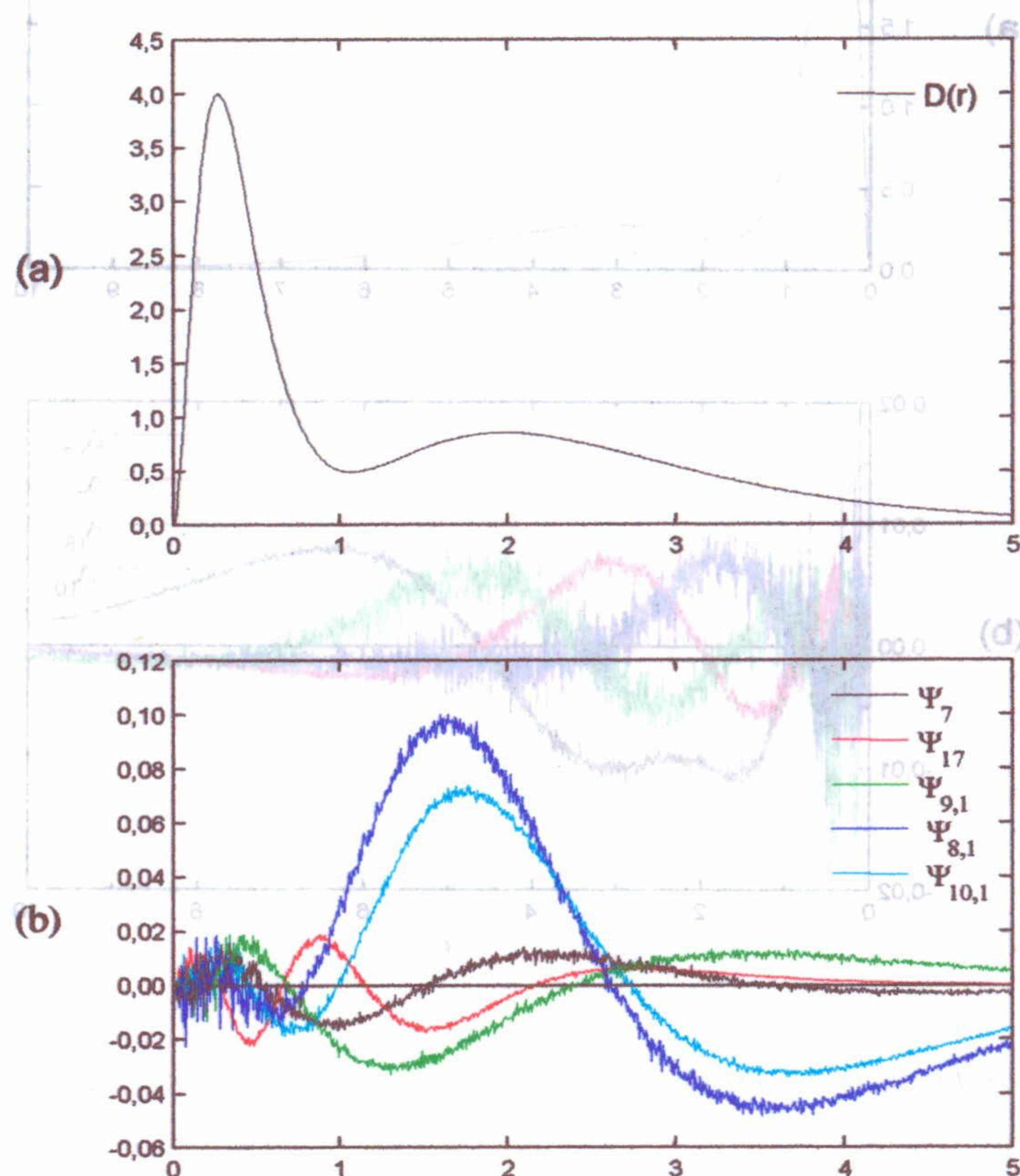


Figura 4.5: a) Densidad radial $D(r)$ del átomo de Berilio y b) diferencias Δ_n obtenidas con Ψ_7 , Ψ_{17} , $\Psi_{9,1}$, $\Psi_{8,1}$ y $\Psi_{10,1}$.

En la Figura 4.6a se muestra la densidad radial de carga para el átomo de Neón y en 4.6b se muestran las diferencias Δ_4 , Δ_7 , Δ_9 y Δ_{17} que, como se observa, son muy oscilantes cerca del origen lo que no debe ser atribuido a las funciones de onda sino al método estadístico utilizado en el cálculo de estas funciones como se comprueba representando también la diferencia entre la densidad radial de carga Hartree–Fock obtenida con el método Monte Carlo y de forma analítica; esta diferencia es prácticamente nula en todo

el intervalo excepto cerca del origen donde presenta un pico bastante pronunciado. Se comprueba que las diferencias obtenidas con Ψ_7 son diferentes a las proporcionadas por Ψ_9 y Ψ_{17} que son similares entre sí.

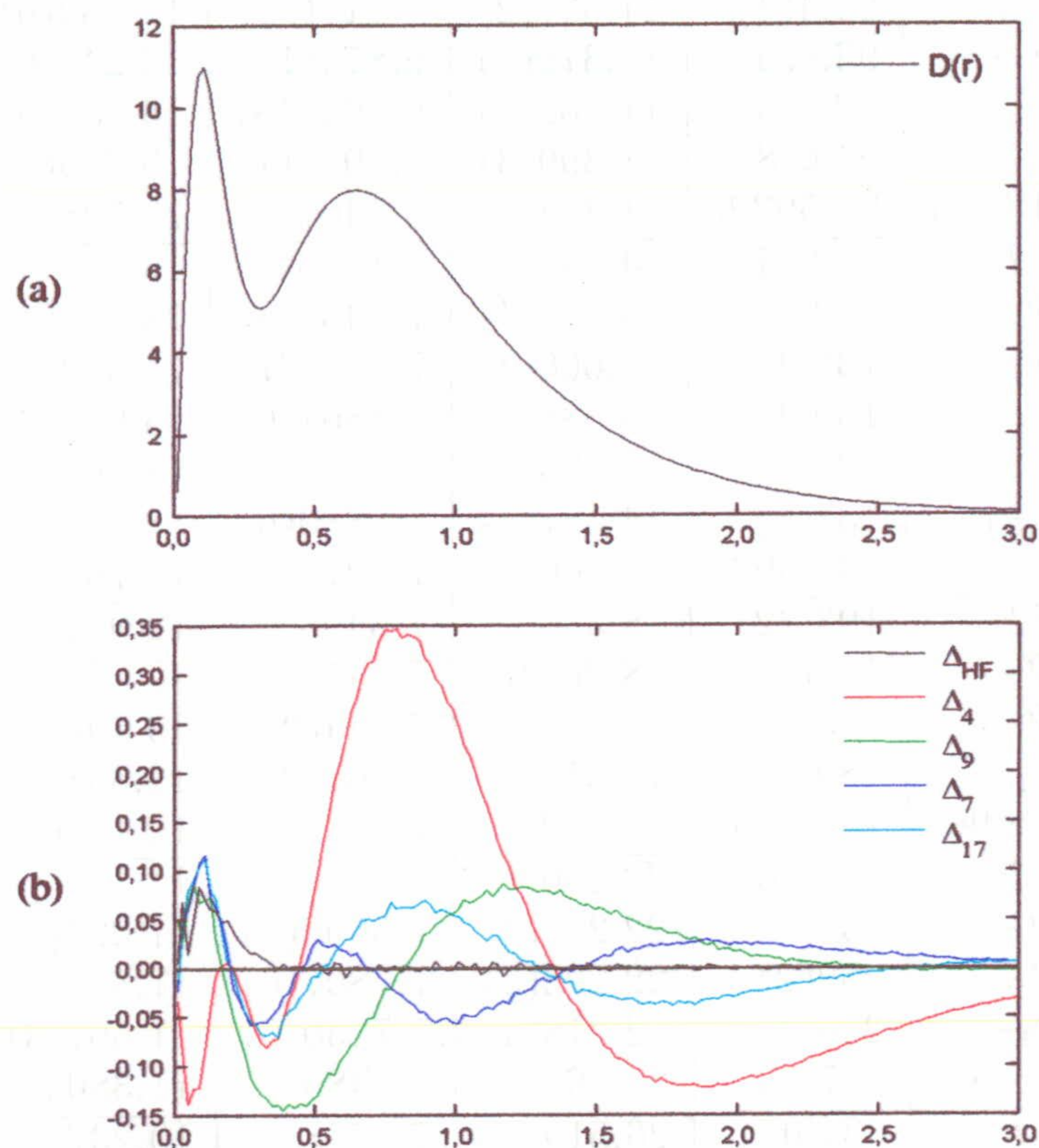


Figura 4.6: a) Densidad radial de carga para el átomo de Neón. b) Diferencias Δ_n , $n = 4, 7, 9$ y 17 y Δ_{HF} que muestra las diferencias en $D(r)$ obtenidas a nivel Hartree-Fock analítica y estadísticamente.

Discutimos a continuación los resultados obtenidos para los demás átomos estudiados en este trabajo llegando hasta el Magnesio, con doce electrones. En las Tablas 4.14 y 4.15 se muestran los momentos electrónicos obtenidos con las distintas funciones de onda correlacionadas comparados con el resultado Hartree-Fock y con el obtenido en un marco de interacción de configuraciones en el que se parametriza la solución en

términos de gaussianas [MMS 96].

Átomo	Cálculo	$\langle r^{-2} \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^3 \rangle$
B (2P)	<i>HF</i>	93.663	11.379	6.8105	15.850	47.374
	Ψ_7	92.8(3)	11.399(3)	6.771(1)	15.606(5)	46.10(3)
	Ψ_9	93.4(4)	11.327(2)	7.111(1)	17.489(6)	55.29(4)
	Ψ_{17}	93.6(5)	11.379(2)	6.874(1)	16.248(6)	49.71(4)
	$\Psi_{9,1}$	92.8(3)	11.362(2)	6.8963(8)	16.283(5)	49.33(3)
	$\Psi_{17,1}$	94.0(8)	11.399(3)	6.792(1)	15.785(5)	47.369(3)
	[MMS 96]	93.5932	11.3944	6.7407	15.5088	
C (3P)	<i>HF</i>	138.77	14.689	7.1446	13.792	34.000
	Ψ_7	139(1)	14.696(4)	7.1469(8)	13.785(4)	33.93(2)
	Ψ_9	139(1)	14.666(3)	7.2664(7)	14.352(4)	36.30(2)
	Ψ_{17}	139(1)	14.688(3)	7.1861(6)	13.975(3)	34.80(2)
	$\Psi_{9,1}$	138(1)	14.683(3)	7.2003(7)	14.065(4)	35.18(2)
	$\Psi_{17,1}$	138(1)	14.687(4)	7.1880(6)	13.997(3)	34.96(2)
	[MMS 96]	138.693	14.7002	7.1270	13.7671	
N (4S)	<i>HF</i>	193.22	18.336	7.3498	12.081	25.281
	Ψ_7	191(2)	18.36(2)	7.345(2)	12.057(8)	25.20(3)
	Ψ_9	193(2)	18.23(2)	7.624(2)	13.19(1)	29.29(4)
	Ψ_{17}	189(3)	18.31(2)	7.407(2)	12.338(8)	26.37(3)
	[MMS 96]	193.149	18.3426	7.3605	12.1740	
O (3P)	<i>HF</i>	257.26	22.260	7.6103	11.173	21.077
	Ψ_7	258(1)	22.297(4)	7.5698(7)	11.027(3)	20.62(1)
	Ψ_9	259(2)	22.203(5)	7.7807(6)	11.836(3)	23.37(1)
	Ψ_{17}	256(1)	22.218(4)	7.7230(6)	11.661(3)	23.07(1)
	[MMS 96]	257.18	22.261	7.6489	11.3804	
F (2P)	<i>HF</i>	331.07	26.519	7.7778	10.237	17.393
	Ψ_7	326(3)	26.74(2)	7.581(2)	9.650(6)	15.78(2)
	Ψ_9	333(3)	26.703(5)	7.6800(5)	10.014(2)	16.943(7)
	Ψ_{17}	331(1)	26.553(5)	7.8617(5)	10.678(2)	19.38(1)
	[MMS 96]	331.019	26.5189	7.8209	10.4305	

Tabla 4.14: Valores esperados radiales para los átomos B–F obtenidos con diferentes funciones de onda comparados con los resultados Hartree–Fock y con otros resultados correlacionados.

Átomo	Cálculo	$\langle r^{-2} \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^3 \rangle$
Na (2S)	<i>HF</i>	509.49	35.430	10.843	27.150	124.774
	Ψ_7	505(5)	35.45(1)	10.571(3)	24.52(3)	103.3(2)
	Ψ_9	510(5)	35.37(1)	11.111(2)	29.21(3)	139.6(3)
	[MMS 96]	509.442	35.4305	10.816	26.7846	
Mg (1S)	<i>HF</i>	614.82	39.920	12.254	29.569	113.8405
	Ψ_7	613(7)	40.01(2)	11.873(3)	26.68(2)	94.9(2)
	Ψ_9	624(10)	39.98(2)	12.468(2)	31.08(2)	112.6(2)
	[MMS 96]	614.772	39.9303	12.1357	28.5698	

Tabla 4.15: Lo mismo que en la Tabla anterior para los átomos Sodio y Magnesio.

Teniendo en cuenta que los momentos de orden negativo están determinados por el comportamiento de la densidad a cortas distancias y los de orden positivo por su comportamiento a medias y largas distancias, podemos concluir que la densidad a un cuerpo proporcionada por la función de onda Ψ_7 está contraída cerca del núcleo en comparación no sólo con la densidad Hartree–Fock sino también con la considerada como exacta [MMS 96] ya que para todos los átomos el valor del momento $\langle r^{-1} \rangle$ aumenta ligeramente con respecto al valor Hartree–Fock y al exacto (excepto en el átomo de Carbono donde son muy parecidos), mientras que los momentos de orden positivo disminuyen, obteniéndose de esta forma un átomo más pequeño que el no correlacionado y que el exacto. La inclusión de las correlaciones a tres cuerpos electrón–electrón–núcleo en la versión más sencilla, Ψ_9 , modifica la densidad anterior en la dirección deseada, aunque de forma excesiva, y los valores de los momentos tanto de orden positivo como negativo reflejan que la distribución de electrones proporcionada por esta función es más dispersa que la exacta para todos los átomos. Esto, sin embargo, no significa que las correlaciones a tres cuerpos sean inadecuadas ya que cuando se trabaja con Ψ_{17} los valores de los momentos se rectifican en el sentido correcto en todos los casos estudiados, por lo que se puede decir que la forma en la que incluimos este mecanismo de correlación es incompleta ya que el desarrollo propuesto converge aunque lentamente. Finalmente hay

que subrayar, a la vista de estos resultados, que una adecuada convergencia en energía no conduce, necesariamente, a una buena descripción de la distribución electrónica en el átomo, ya que incluso con energías de correlación del orden del 97% pueden obtenerse densidades que difieren de la exacta más que una no correlacionada.

Estudiamos a continuación la diferencia Δ_n entre la que, según las Tablas 4.13, 4.14 y 4.15, consideramos como mejor solución para los distintos átomos y la correspondiente solución Hartree-Fock.

En la Figura 4.7a se muestra la densidad radial de los átomos Helio, Litio, Berilio, Boro y Carbono, obtenida con Ψ_{17} , Ψ_{18} , $\Psi_{10,1}$, respectivamente para los tres primeros, y con $\Psi_{17,1}$ para Boro y Carbono, y en la Figura 4.7b se muestra la diferencia $\Delta\{D(r)\}$ donde no se indica el subíndice ya que se toma el anterior para cada caso. En las Figuras 4.8a y b se estudian los átomos de Nitrógeno, Oxígeno, Fluor y Neón con Ψ_{17} para los tres primeros y Ψ_9 para el Neón, y en las Figuras 4.9a y b estudiamos los átomos de Sodio y Magnesio con la función de onda Ψ_9 .

Aunque el comportamiento es bastante irregular para todos los átomos estudiados, es posible hacer las siguientes puntualizaciones en torno a las funciones representadas:

- En torno al primer máximo de la densidad radial, cuya posición se acerca ligeramente al núcleo cuando Z aumenta, tenemos un comportamiento similar de las diferencias Δ_n para todos los átomos. A pesar de que en esta región los cálculos MC proporcionan un error estadístico casi del orden de magnitud de las diferencias representadas se puede decir que la densidad correlacionada proporciona valores ligeramente superiores que la correspondiente densidad HF.
- Después de esta zona aparece un mínimo en las diferencias Δ_n que se acentúa y se estrecha ligeramente cuando pasamos desde el Berilio al Oxígeno, decreciendo

luego en magnitud para átomos más pesados. Este mínimo en la función Δ_n se sitúa aproximadamente en la región de separación de las capas atómicas.

- Posteriormente, para valores de r mayores de $1 u.a.$, aparece un máximo, mucho más acusado en el Berilio, que se va haciendo progresivamente menos importante cuando Z aumenta, llegando prácticamente a desaparecer para el Oxígeno.

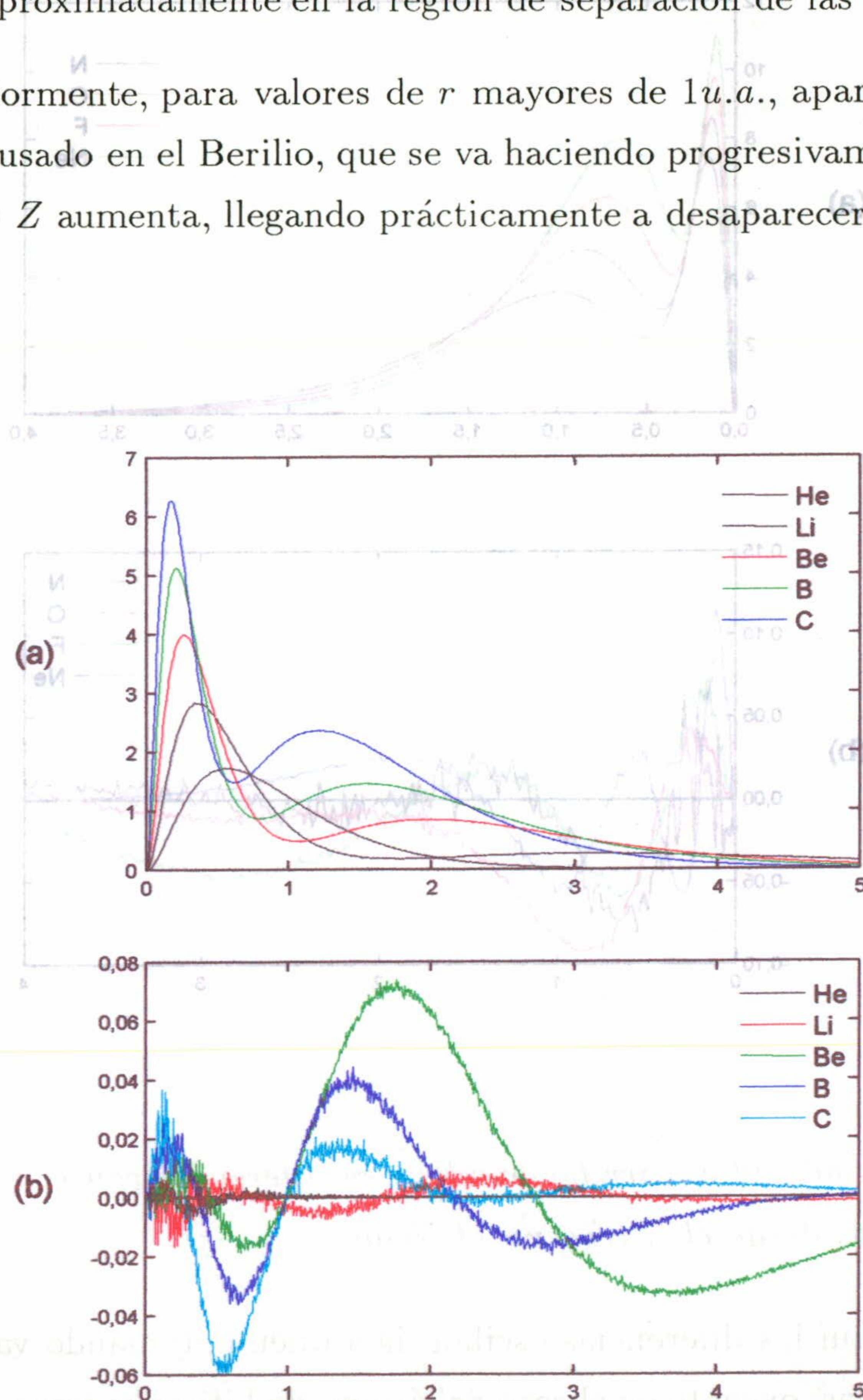


Figura 4.7: Densidad radial correlacionada y su diferencia con el resultado Hartree-Fock para los átomos desde el Helio al Carbono.

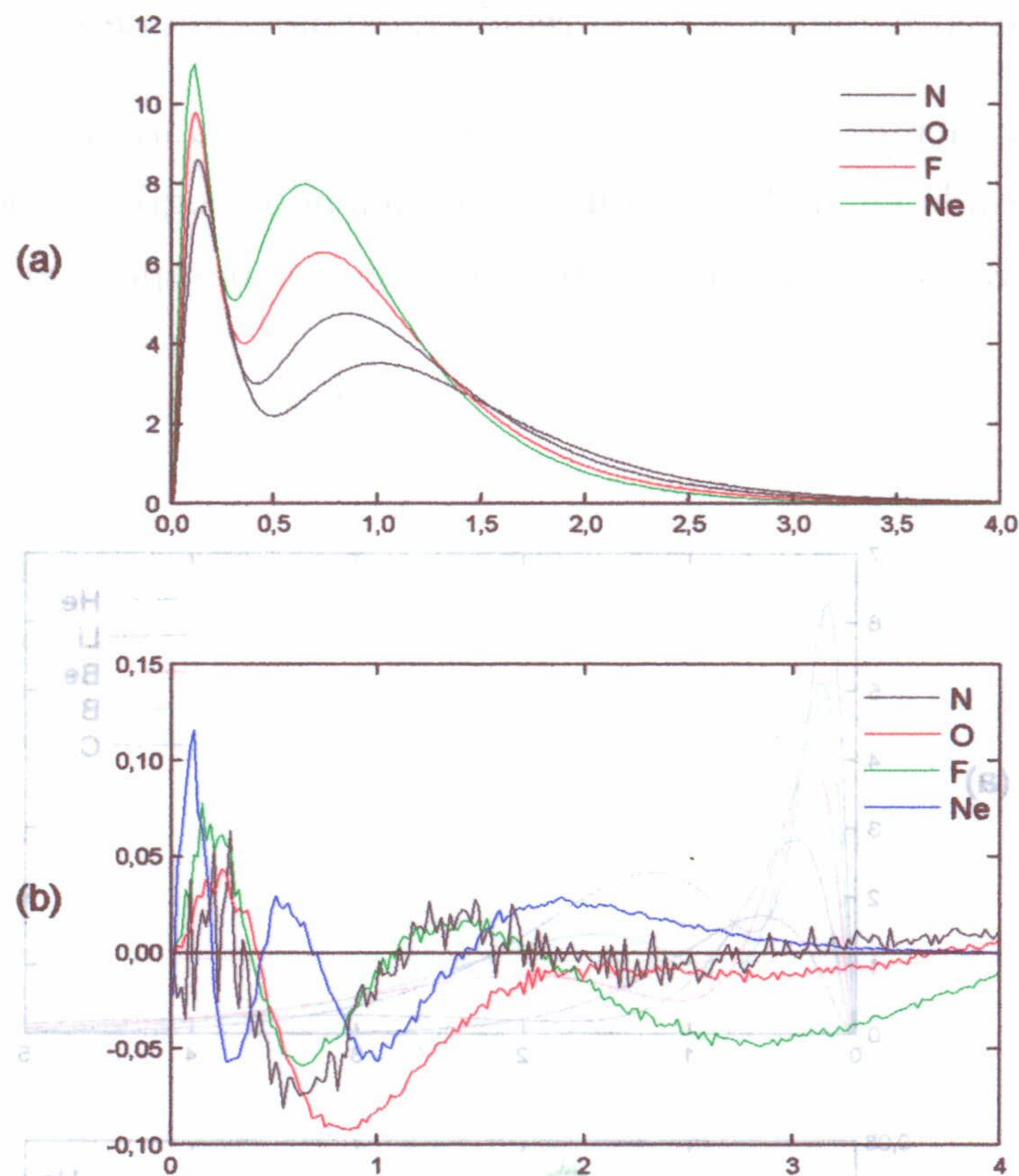


Figura 4.8: *Densidad radial correlacionada y su diferencia con el resultado Hartree-Fock para los átomos desde el Nitrógeno al Neón*

- A partir de aquí las diferencias oscilan ligeramente, tomando valores positivos a largas distancias, excepto en el caso del átomo de Litio que toma valores negativos aunque poco significativos, y del átomo de Berilio en el que aún se presenta otro mínimo de gran intensidad y desde el que la diferencia Δ_n se aproxima a cero.

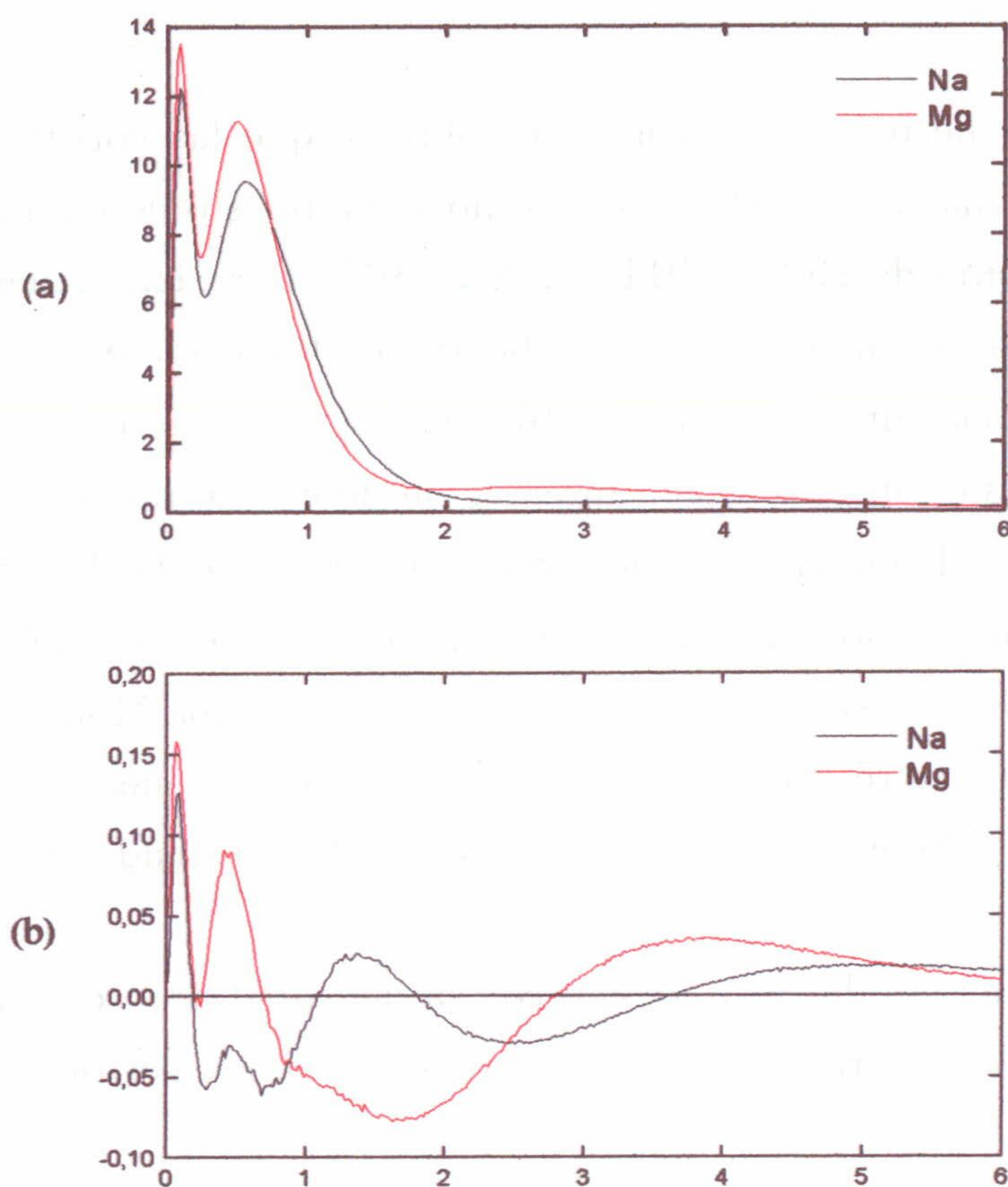


Figura 4.9: Densidad radial correlacionada y su diferencia con el resultado Hartree-Fock para los átomos Sodio y Magnesio.

- El comportamiento cualitativo de estas diferencias coincide con el encontrado en cálculos en interacción de configuraciones [MMS 96]

4.2.2 Densidad a dos cuerpos en el espacio de posiciones

Es de esperar que, de forma análoga a lo que ocurre con la densidad a un cuerpo, el método Monte Carlo proporcione la densidad a dos cuerpos esféricamente promediada,

$\rho^{(2)}(r_{12})$, con gran precisión excepto cerca del origen y a muy grandes distancias de separación entre los electrones.

La densidad a dos cuerpos es la magnitud sobre la que las correlaciones entre electrones mostrará los mayores efectos, tal y como se ha puesto de manifiesto en distintos estudios para el átomo de Helio [CBT 93, ABG 95]. Para los demás átomos ha sido recientemente cuando se han llevado a cabo diferentes cálculos tanto con funciones de onda Hartree-Fock numéricas [KoMa 97] (hasta $Z = 54$) como con funciones de onda correlacionadas en un cálculo en interacción de configuraciones [MMS 96] (hasta $Z = 18$). Ya que no disponemos de los resultados Hartree-Fock analíticos para esta densidad, excepto en el caso del Helio, la comparación entre los resultados correlacionados y no correlacionados será establecida en sendos cálculos Monte Carlo. El estudio de la convergencia de los resultados lo llevaremos a cabo de nuevo sobre los átomos de Helio, Litio, Berilio y Neón, tal y como hicimos con la densidad a un cuerpo.

Siguiendo un esquema similar al utilizado con la densidad a un cuerpo comenzaremos analizando los valores esperados radiales o momentos interelectrónicos definidos como

$$\langle r_{12}^n \rangle = \int_0^\infty r_{12}^n P(r_{12}) dr_{12} \quad (4.7)$$

siendo $P(r_{12}) = 4\pi r_{12}^2 \rho^{(2)}(r_{12})$. En la Tabla 4.16 mostramos estos valores esperados para los átomos de Helio, Litio, Berilio y Neón obtenidos con las diferentes funciones de onda de este trabajo, comparados con los resultados Hartree-Fock (HF) y con otros que consideraremos como exactos ya que incorporan más del 99% de la energía de correlación.

		$\langle r_{12}^{-2} \rangle$	$\langle r_{12}^{-1} \rangle$	$\langle r_{12} \rangle$	$\langle r_{12}^2 \rangle$	$\langle r_{12}^3 \rangle$
He (1S)	<i>HF</i>	1.834(7)	1.0250(2)	1.3630(3)	2.373(1)	5.017(4)
	Ψ_4	1.373(3)	0.9169(2)	1.4707(3)	2.701(1)	5.933(5)
	Ψ_7	1.521(3)	0.9623(2)	1.4044(3)	2.467(1)	5.192(4)
	Ψ_9	1.476(3)	0.9508(2)	1.4163(3)	2.500(1)	5.268(4)
	Ψ_{17}	1.466(3)	0.9473(2)	1.4191(3)	2.506(1)	5.279(4)
	[ABG 95]	1.4648	0.9458	1.4221	2.5164	5.3080
Li (2S)	<i>HF</i>	5.01(1)	2.2808(3)	8.684(2)	37.20(2)	195.3(2)
	Ψ_7	4.47(1)	2.2100(3)	8.664(2)	36.71(2)	190.3(2)
	Ψ_9	4.395(8)	2.1613(2)	9.171(2)	41.16(2)	224.1(2)
	Ψ_{17}	4.37(1)	2.1778(3)	9.007(2)	40.31(3)	222.8(2)
	[YaDr 95]	4.382 ⁽¹⁾	2.198	8.668	36.848	192.8
		Ψ_{18}	4.33(1)	2.1909(7)	8.714(5)	36.93(5)
	Ψ_{10}	4.41(2)	2.2069(8)	8.645(6)	36.58(6)	189.0(5)
	Ψ_8	4.484(8)	2.2327(3)	8.432(2)	34.88(2)	178.4(2)
Be (1S)	<i>HF</i>	10.52(4)	4.4886(4)	15.119(2)	51.94(2)	218.0(1)
	Ψ_7	9.693(2)	4.3980(4)	15.139(2)	51.78(2)	215.8(1)
	Ψ_9	9.57(2)	4.3237(4)	15.637(2)	55.27(2)	237.4(1)
	Ψ_{17}	9.59(3)	4.3634(4)	15.451(3)	54.61(2)	237.9(1)
	[KCR 95]	9.5367	4.3747	15.272	52.854	222.486
		$\Psi_{10,1}$	9.62(2)	4.3958(3)	15.163(2)	52.27(2)
	$\Psi_{8,1}$	9.66(3)	4.4382(8)	14.898(4)	50.48(3)	210.1(2)
	$\Psi_{(9+9),1}$	9.47(3)	4.3051(8)	15.932(4)	57.89(3)	256.5(3)
	$\Psi_{17,1}$	9.49(1)	4.3275(4)	15.751(2)	56.99(2)	254.5(2)
	$\Psi_{9,1}$	9.58(2)	4.3318(4)	15.631(2)	55.34(2)	238.1(1)
Ne (1S)	<i>HF</i>	146.1(7)	54.041(8)	55.25(1)	87.67(4)	170.1(1)
	Ψ_7	140.2(3)	53.266(7)	55.68(1)	88.52(4)	171.1(1)
	Ψ_9	140.6(3)	53.246(6)	55.898(8)	89.53(3)	174.9(1)
	Ψ_{17}	141.3(4)	53.441(5)	55.627(7)	89.01(3)	175.6(2)

Tabla 4.16: Valores esperados radiales, $\langle r_{12}^n \rangle$, para los átomos de Helio, Litio, Berilio y Neón obtenidos con diferentes funciones de onda y comparados con los resultados Hartree-Fock y con otros considerados como exactos. ⁽¹⁾ Ref. ([King 95])

Comenzando con el átomo de Helio, notemos en primer lugar que los momentos in-

terelectrónicos de orden negativo obtenidos con cualquiera de las funciones de onda correlacionadas son siempre menores que los proporcionados por la aproximación Hartree-Fock, mientras que los de orden positivo son siempre mayores, comportamiento que coincide con el de la solución exacta [ABG 95]. Este efecto, que es llamado hueco de Coulomb, da cuenta de una disminución de la densidad a dos cuerpos cerca de $r_{12} = 0$ y se produce para todos los átomos. Los momentos obtenidos con Ψ_4 , aproximación que sólo incluye correlaciones electrón-electrón, son subestimados para n negativo y sobrevalorados los de orden positivo lo que supone que se favorece la distribución en que los electrones se encuentren más separados entre sí. Aunque este efecto es el que se espera de las correlaciones, esta función lo hace de forma excesiva. La utilización de la función de onda Ψ_7 hace que los momentos varíen en el sentido correcto aunque aún los valores proporcionados difieren significativamente de los exactos. Finalmente la inclusión de las correlaciones a tres cuerpos hace que los resultados mejoren notablemente, obteniéndose valores para los momentos interelectrónicos muy próximos a los exactos con la función de onda Ψ_{17} .

El átomo de Litio es bastante más complejo que el anterior ya que el cálculo considerado como exacto produce momentos interelectrónicos que son menores que los Hartree-Fock para los valores de n aquí considerados. Las únicas funciones correlacionadas utilizadas por nosotros que siguen este comportamiento son Ψ_7 y Ψ_{18} aunque la primera de ellas no describe adecuadamente los momentos de orden negativo y la segunda rompe el comportamiento mencionado en el momento $\langle r_{12} \rangle$. Vemos por tanto que la función de onda Ψ_7 proporciona en media una buena descripción de la distribución de los electrones en el átomo y que si queremos obtener esto junto con un buen valor de la energía es necesario tener en cuenta simultáneamente las correlaciones a tres cuerpos y la variación de los coeficientes lineales de las funciones de onda monoparticulares.

Ya vimos que la densidad a un cuerpo en el espacio de posiciones para el átomo de Berilio es especialmente complicada de reproducir, siendo necesario incluir mezcla de

configuraciones junto a la variación de la función de onda de campo medio para obtener buenos resultados. Esto mismo, aunque no de forma tan acusada, ocurre con la densidad a dos cuerpos, ya que solo la función de onda $\Psi_{10,1}$ proporciona resultados que podemos considerar como correctos. Notemos finalmente que los momentos interelectrónicos que proporciona Ψ_7 son, en media, relativamente buenos, mejorando los que se consiguen con funciones de onda en principio más completas.

En el átomo de Neón la inclusión de las correlaciones a tres cuerpos no modifica de forma importante el valor de los momentos interelectrónicos proporcionados por Ψ_7 . Para este átomo no disponemos de resultados obtenidos con funciones de onda muy precisas.

De acuerdo con todo lo expuesto podemos decir que la aproximación Ψ_7 subestima, excepto para el Neón, la magnitud del hueco de Coulomb, contrayendo la densidad a dos cuerpos cerca del origen con respecto a la densidad exacta y que las correlaciones a tres cuerpos corrigen este comportamiento aunque de forma excesiva en los átomos ligeros, haciendo necesaria la modificación de los orbitales monoparticulares de la función de onda de campo medio.

Estudiamos a continuación la densidad radial $P(r_{12})$, las diferencias entre el cálculo correlacionado y el Hartree-Fock y prestaremos especial atención a la descomposición de esta densidad atendiendo a la orientación relativa de los espines de los electrones. Comenzamos nuestra discusión con el átomo de Helio, en el que solo tenemos contribución de espines antiparalelos. En la Figura 4.10a se muestra la densidad radial para este átomo, y en la 4.10b se muestran las diferencias Δ_n dadas por la ecuación (4.6) para esta densidad, obtenidas con las funciones de onda Ψ_n , $n = 4, 7, 9$ y 17 comparadas con otra que puede considerarse como exacta obtenida a partir de una función de onda tipo Hylleraas [ABG 95]. Como se observa, de nuevo la función Ψ_4 proporciona resultados bastante diferentes a las otras funciones de onda. La magnitud

de las correcciones debido a las correlaciones es mucho más importante que en caso de la densidad a un cuerpo y los resultados obtenidos con las diferentes funciones de onda convergen adecuadamente al resultado considerado como exacto.

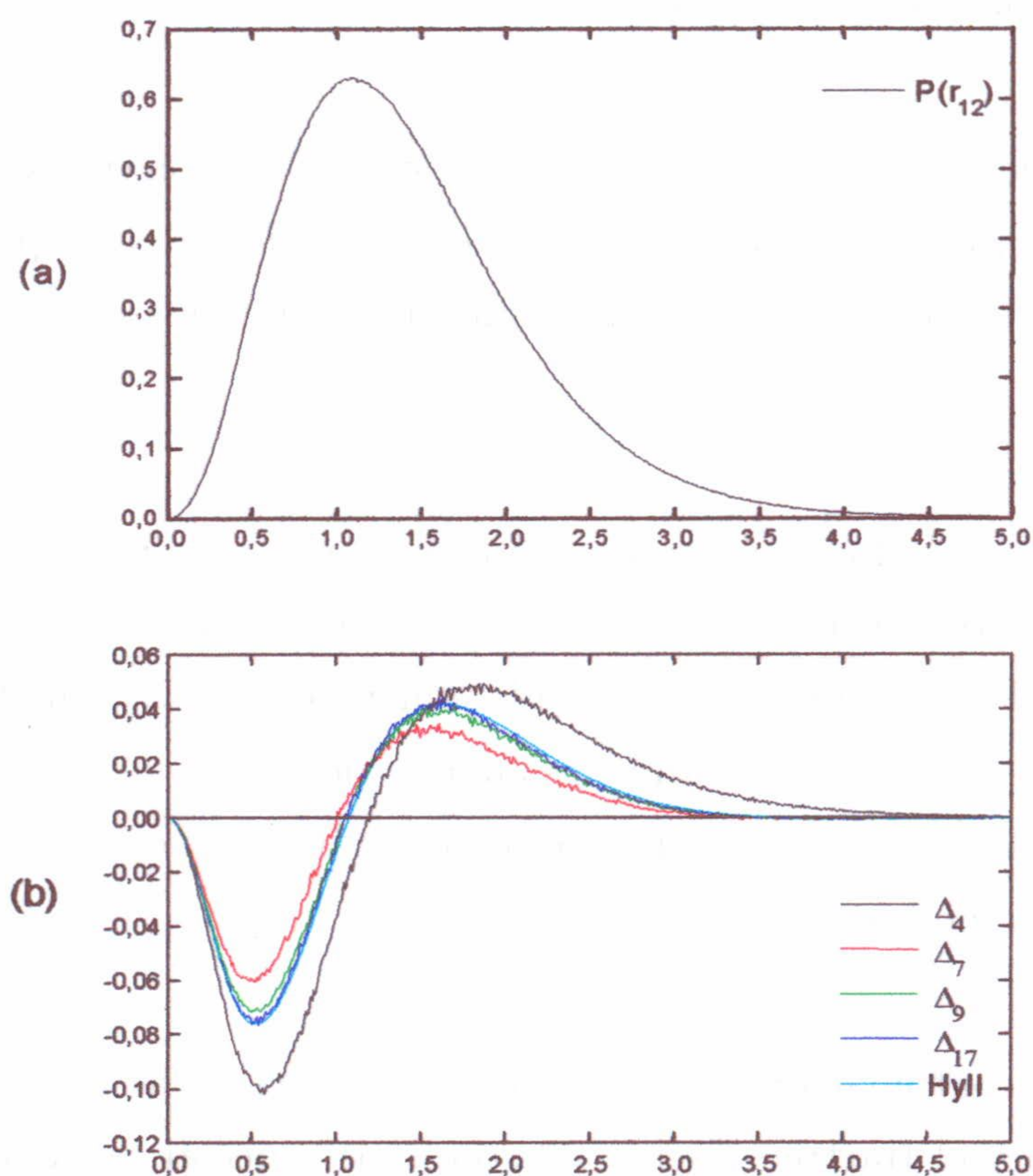


Figura 4.10: a) Densidad radial a dos cuerpos para el átomo de Helio. b) Diferencias $\Delta_n \{P(r_{12})\}$ obtenidas con las funciones de onda Ψ_n , comparadas con la diferencia considerada como exacta.

En los demás átomos en los que estudiamos esta densidad a dos cuerpos podemos descomponerla atendiendo a la orientación de los espines de las parejas consideradas,

teniendo en cuenta las siguientes consideraciones

- El estado fundamental de los átomos estudiados presenta, en general, degeneración en las terceras componentes de momento angular orbital y de espín. En todos los casos trabajaremos con la función de onda con máxima proyección posible de dichas componentes.
- Distinguiremos en todos los casos la componente con espines opuestos de aquella en la que son paralelos.
- Las componentes dependerán de la función de onda elegida para representar al estado fundamental. Creemos sin embargo que es útil este estudio para entender el papel de los distintos mecanismos de correlación sobre esta densidad interelectrónica.

En la Figura 4.11 representamos los resultados obtenidos para el átomo de Litio mostrando la densidad radial a dos cuerpos y la contribución a ella de las componentes paralela y antiparalela, junto con las diferentes diferencias Δ_n obtenidas con las correspondientes funciones correlacionadas. En primer lugar notemos que la anchura del hueco de Coulomb se reduce prácticamente a la mitad que en el átomo de Helio y que a dicho hueco, que está bien reproducido por todas las funciones de onda utilizadas, solo contribuyen las parejas de electrones con espín antiparalelo. A partir de aquí es donde empiezan a aparecer las diferencias entre las diferentes funciones utilizadas y que conducen a los resultados de los momentos interelectrónicos ya mostrados. Las diferencias obtenidas con Ψ_7 y Ψ_{18} presentan un comportamiento similar, bastante diferente al obtenido con Ψ_{10} ó Ψ_{17} . Además podemos notar que mientras que la diferencia Δ_n para aquellas funciones en las que variamos los coeficientes lineales en la función de onda de campo medio es prácticamente atribuible a parejas con espines antiparalelos, en las otras funciones la componente paralela tiene una contribución importante, principalmente a partir del primer máximo.

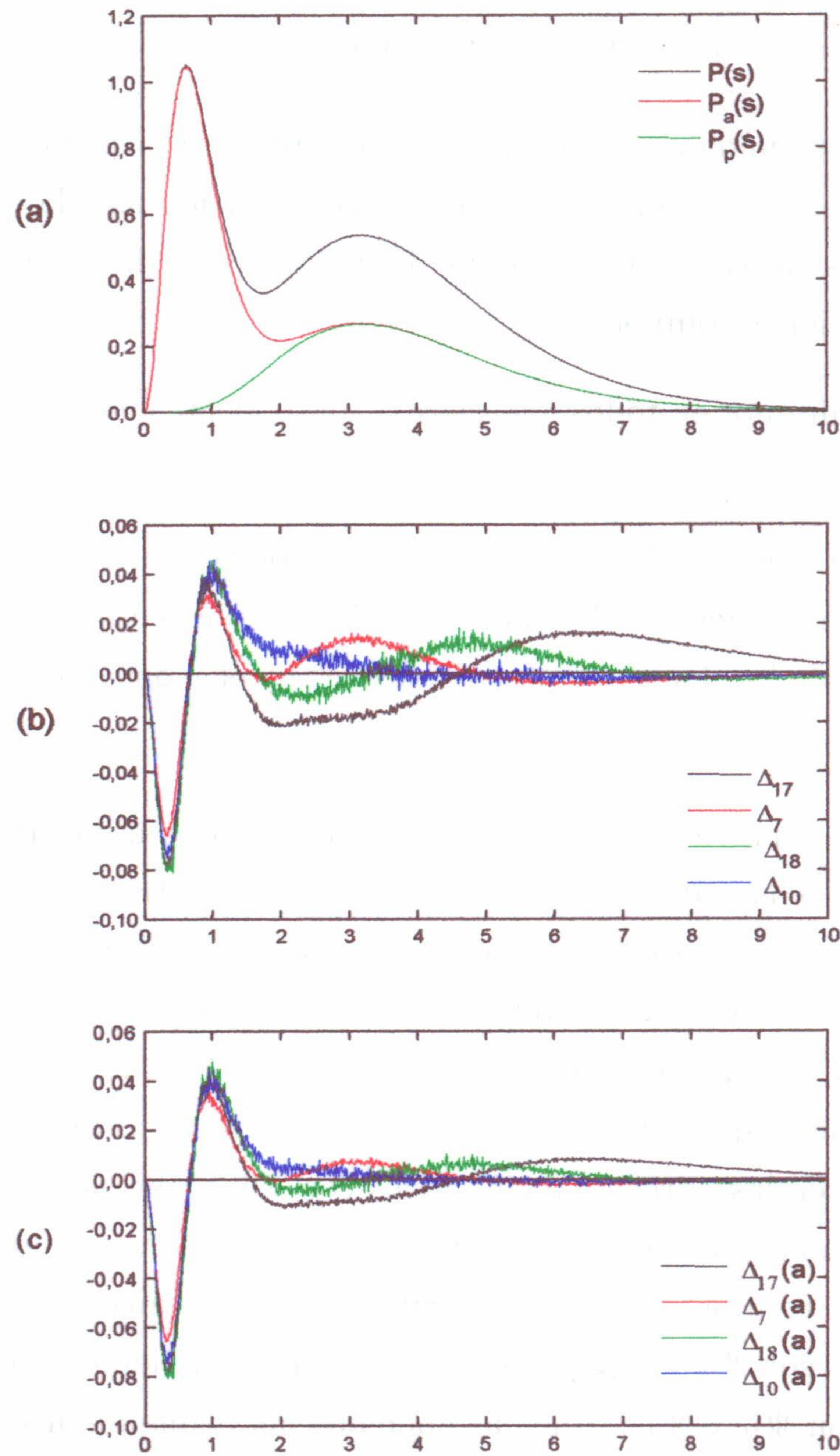


Figura 4.11: a) Densidad radial, $P(r_{12})$, y componentes paralela y antiparalela de la misma en el átomo de Litio obtenida con la función Ψ_{18} . b) Diferencias Δ_n , $n = 7, 17, 10$ y 18. c) Diferencias en la componente antiparalela para las mismas funciones

En caso del Berilio es especialmente peculiar pues en él contribuyen de forma importante los efectos de la cuasi-degeneración $2s-2p$ y de la variación de la función de campo medio. Al tratarse de un átomo de capas cerradas, el estado fundamental es no degenerado y no se tiene ninguna ambigüedad en la definición de las diferentes cantidades. De nuevo puede comprobarse que la anchura del hueco de Coulomb se reduce con respecto al átomo de Litio, se reproduce bien con cualquiera de las funciones de onda utilizadas y es debido a la componente antiparalela, pero que a partir de esa zona cada una de las funciones de onda proporciona resultados bien diferentes. En particular el primer máximo que aparece en el estudio de las funciones Δ_n en el átomo de Litio desaparece en el de Berilio y solo la función de onda Ψ_7 lo reproduce parcialmente. La utilización conjunta de mezcla de configuraciones y función de campo medio variable con las funciones de onda $\Psi_{8,1}$ y $\Psi_{10,1}$ conduce a unas funciones diferencia con un máximo muy acusado alrededor de $r_{12} = 2$ u.a. al que contribuye principalmente la componente paralela. Este comportamiento es totalmente distinto al que se obtiene con funciones de onda de características diferentes.

Los resultados relativos al átomo de Neón se muestran en la Figura 4.13. Se observa que, excepto muy cerca de origen que es donde van a contribuir los electrones en la capa $1s$, la contribución de las componentes paralela y antiparalela es muy parecida. Todas las funciones de onda, excepto Ψ_4 , reproducen adecuadamente el hueco de Coulomb, aunque es más profundo en el caso de Ψ_7 y más ancho en el caso de Ψ_9 , mientras que Ψ_{17} lo vuelve a estrechar. Este comportamiento es diferente a la tendencia general observada con estas funciones de onda en los demás átomos.

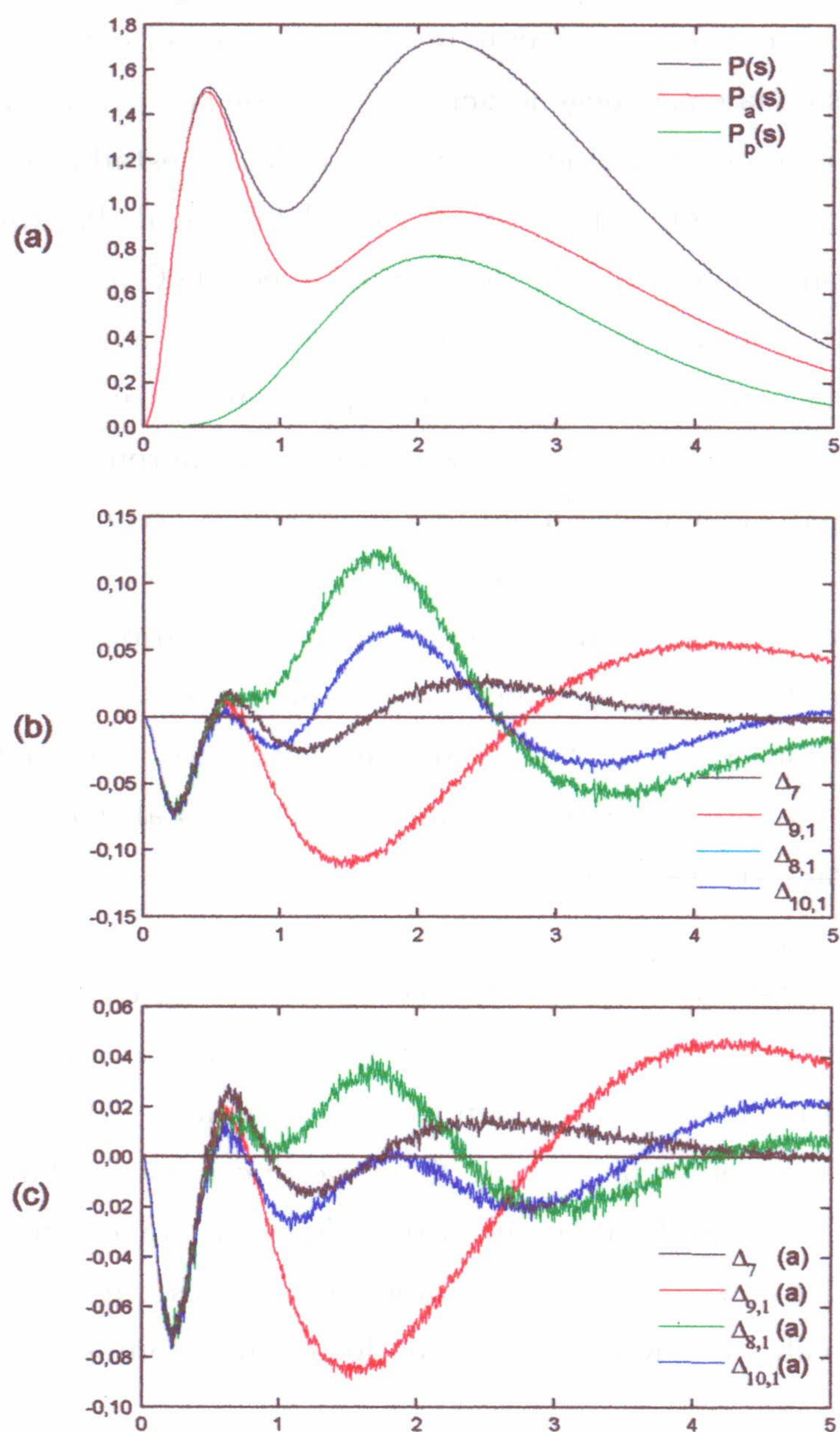


Figura 4.12: a) Densidad radial, $P(r_{12})$, así como sus componentes paralela y antiparalela, del átomo de Berilio obtenida con la función $\Psi_{10,1}$. b) Diferencias Δ_n obtenidas con las funciones de onda Ψ_7 , $\Psi_{9,1}$, $\Psi_{8,1}$ y $\Psi_{10,1}$. c) Diferencias en la componente antiparalela para las mismas funciones

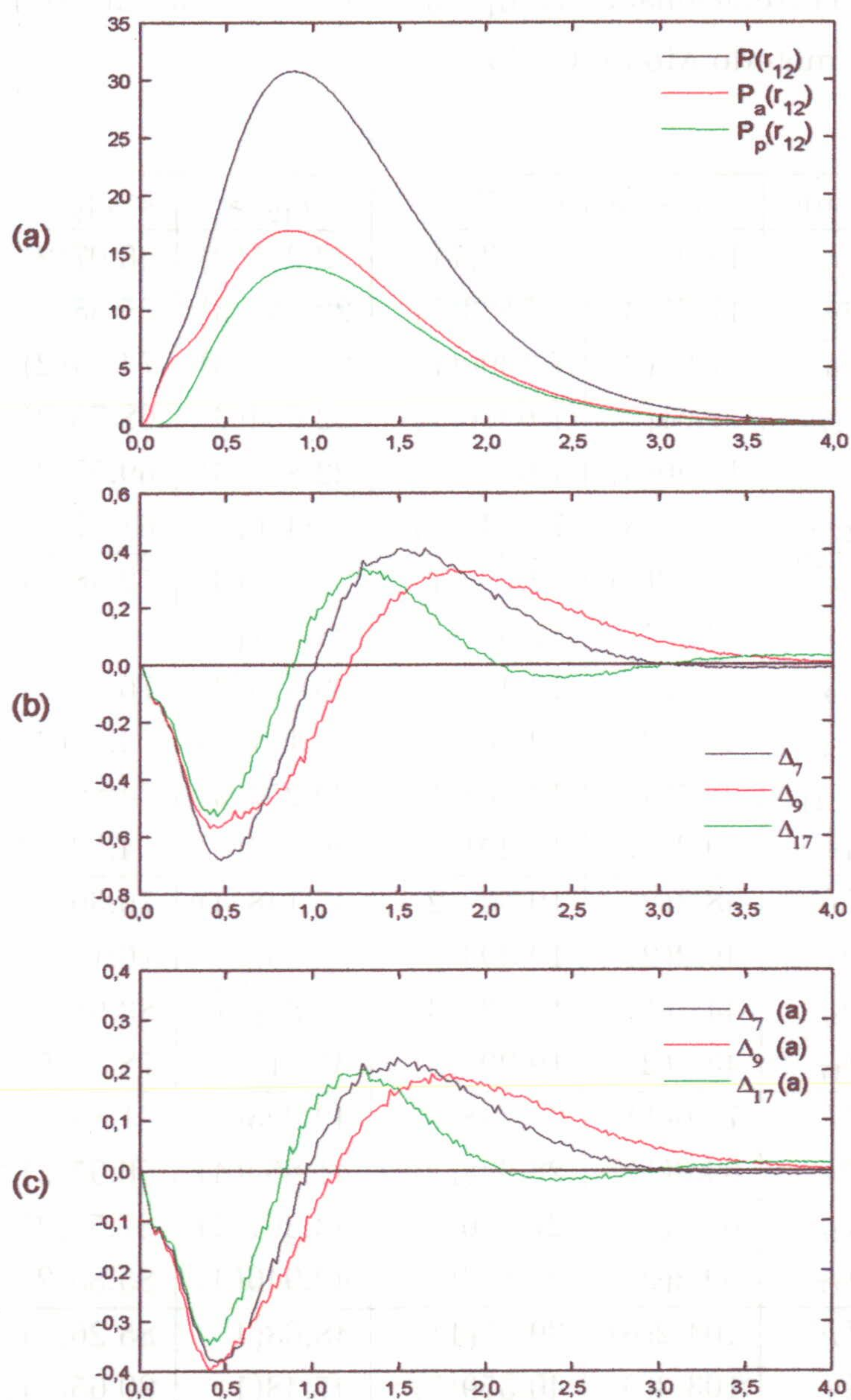


Figura 4.13: a) Densidad radial a dos cuerpos para el átomo de Neón. b) Diferencias $\Delta_n(P(r_{12}))$ obtenidas con las funciones de onda Ψ_n $n = 7, 9$ y 17 . c) Diferencias en la componente antiparalela para las mismas funciones.

Estudiamos los demás átomos en las Tablas 4.17 y 4.18, donde se muestran los valores

esperados radiales correlacionados comparados con el resultado Hartree-Fock, obtenido también con el método Monte Carlo.

Átomo	Cálculo	$\langle r_{12}^{-2} \rangle$	$\langle r_{12}^{-1} \rangle$	$\langle r_{12} \rangle$	$\langle r_{12}^2 \rangle$	$\langle r_{12}^3 \rangle$
B (2P)	<i>HF</i>	18.9(1)	7.843(7)	22.205(3)	66.07(2)	241.4(1)
	Ψ_7	17.75(3)	7.7523(7)	22.141(3)	65.38(2)	236.5(1)
	Ψ_9	17.27(2)	7.4900(7)	23.513(3)	74.14(2)	286.3(2)
	Ψ_{17}	17.61(5)	7.6476(7)	22.654(3)	68.75(2)	256.4(2)
	$\Psi_{(9,1)}$	17.50(3)	7.6150(7)	22.817(3)	69.57(2)	259.6(1)
	$\Psi_{(17,1)}$	17.51(3)	7.6741(6)	22.486(3)	67.57(2)	248.9(1)
C (3P)	<i>HF</i>	31.02(5)	12.759(1)	28.761(3)	72.48(2)	222.8(1)
	Ψ_7	29.9(4)	12.617(1)	28.837(3)	72.65(2)	222.9(1)
	Ψ_9	29.32(7)	12.447(1)	29.479(3)	76.11(2)	239.4(1)
	Ψ_{17}	29.5(2)	12.5032(8)	29.141(3)	74.05(2)	228.5(1)
	$\Psi_{(9,1)}$	29.4(4)	12.508(1)	29.254(3)	74.89(2)	233.5(1)
	$\Psi_{(17,1)}$	29.35(7)	12.491(1)	29.194(3)	74.837(2)	230.2(1)
N (4S)	<i>HF</i>	48.3(2)	19.539(2)	35.148(4)	76.30(2)	201.0(1)
	Ψ_7	46.2(2)	19.393(5)	35.16(1)	76.18(5)	200.1(2)
	Ψ_9	44.8(1)	18.830(3)	36.80(1)	83.98(6)	232.9(3)
	Ψ_{17}	45.5(2)	19.202(5)	35.61(1)	78.21(5)	208.3(2)
O (3P)	<i>HF</i>	72.0(1)	28.448(2)	42.023(4)	81.88(2)	194.68(8)
	Ψ_7	69.8(1)	28.338(2)	41.853(4)	80.95(2)	190.72(8)
	Ψ_9	68.6(1)	27.706(2)	43.361(4)	87.51(2)	216.0(1)
	Ψ_{17}	69.2(2)	27.863(2)	42.946(4)	85.85(2)	210.8(1)
F (2P)	<i>HF</i>	104.2(6)	39.85(1)	48.68(1)	85.26(6)	182.4(2)
	Ψ_7	103.3(6)	40.359(7)	47.48(1)	80.65(5)	166.8(2)
	Ψ_9	101.8(1)	39.852(2)	48.418(3)	84.27(2)	179.2(1)
	Ψ_{17}	100.4(1)	39.271(2)	49.578(4)	89.40(2)	200.6(1)

Tabla 4.17: Valores esperados radiales para los átomos B-F obtenidos con las distintas funciones de onda, comparados con los resultados Hartree-Fock.

Átomo	Cálculo	$\langle r_{12}^{-2} \rangle$	$\langle r_{12}^{-1} \rangle$	$\langle r_{12} \rangle$	$\langle r_{12}^2 \rangle$	$\langle r_{12}^3 \rangle$
Na (2S)	<i>HF</i>	191.3(3)	66.018(6)	88.94(2)	273.7(3)	1316(3)
	Ψ_7	186.5(3)	65.779(5)	86.35(3)	247.8(3)	1100(2)
	Ψ_9	185.0(4)	64.999(4)	91.78(2)	295.5(3)	1475(3)
Mg (1S)	<i>HF</i>	246(2)	79.815(5)	110.83(2)	327.4(2)	1367(2)
	Ψ_7	241(1)	79.941(8)	106.91(3)	295.5(3)	1145(2)
	Ψ_9	240(1)	79.069(5)	113.60(2)	346.6(2)	1484(2)

Tabla 4.18: Lo mismo que en la Tabla anterior para los átomos de Sodio y Magnesio.

El comportamiento general respecto de la aproximación Hartree–Fock en todos estos átomos es bastante similar a los átomos estudiados anteriormente. Los momentos de orden negativo disminuyen con cualquiera de las funciones de onda correlacionadas lo que da cuenta de la formación del hueco de Coulomb. Esta disminución es menor con la función de onda Ψ_7 que con las demás ya que como ocurre en los casos anteriores esta aproximación subestima la magnitud de dicho hueco. En general, los momentos de orden positivo son mayores con las funciones de onda correlacionadas y sólo en algunos átomos, y con la función Ψ_7 , se hacen menores. Para ninguno de estos átomos se dispone de resultados correlacionados para los valores de los momentos interelectrónicos. Sin embargo el paralelismo con los resultados para el átomo de Litio y especialmente el de Berilio apuntan a una convergencia de nuestros resultados cuando se incluyen correlaciones a tres cuerpos. El efecto de la inclusión de mezcla de configuraciones en los átomos de Boro y Carbono es similar al discutido para el átomo de Berilio.

Para finalizar este apartado sobre la densidad a dos cuerpos, estudiaremos la densidad radial, $P(r_{12})$, las contribuciones de las componentes paralela y antiparalela, y la diferencia entre el resultado correlacionado y el Hartree–Fock para cada uno de los átomos con la mejor de las funciones de onda en cada caso. En la Figura 4.14 se muestran la densidad radial a dos cuerpos, su componente antiparalela y la paralela para los átomos de Helio, Litio, Berilio, Boro y Carbono con las funciones de onda Ψ_{17} , Ψ_{18} y $\Psi_{10,1}$ para

los tres primeros átomos y con $\Psi_{17,1}$ para los de Boro y Carbono. Lo mismo se muestra en la Figura 4.15 para los átomos de Nitrógeno, Oxígeno, Fluor y Neón con la función de onda Ψ_{17} para los primeros y con Ψ_9 para el Neón, y, finalmente, hacemos lo mismo en la Figura 4.16 para los átomos de Sodio y Magnesio obtenidos con Ψ_9 .

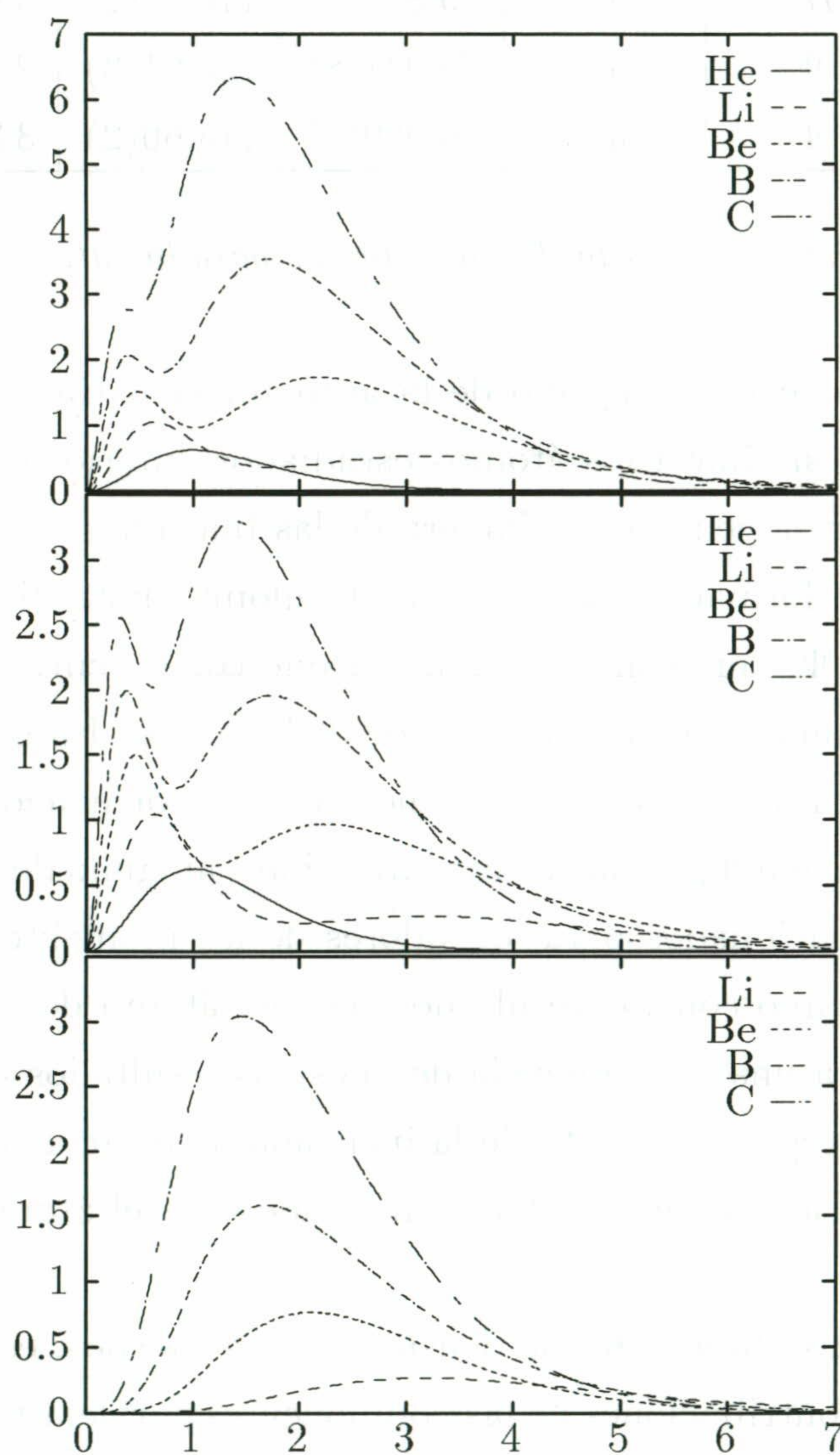


Figura 4.14: Densidad radial a dos cuerpos correlacionada y las componentes anti-paralela y paralela para los átomos desde el Helio al Carbono

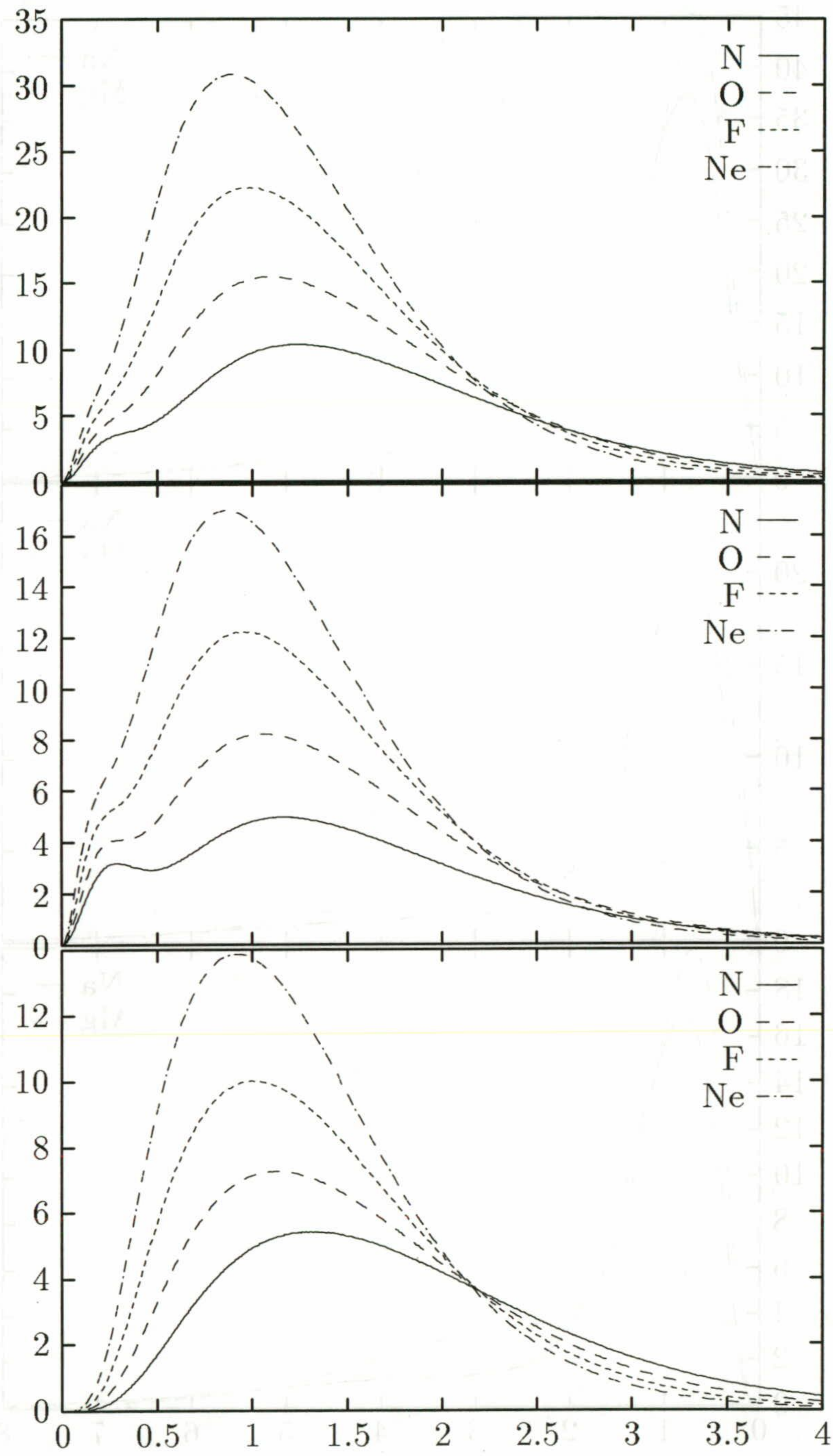


Figura 4.15: Densidad radial a dos cuerpos correlacionada y sus componentes anti-paralela y paralela para los átomos desde el Nitrógeno al Neón

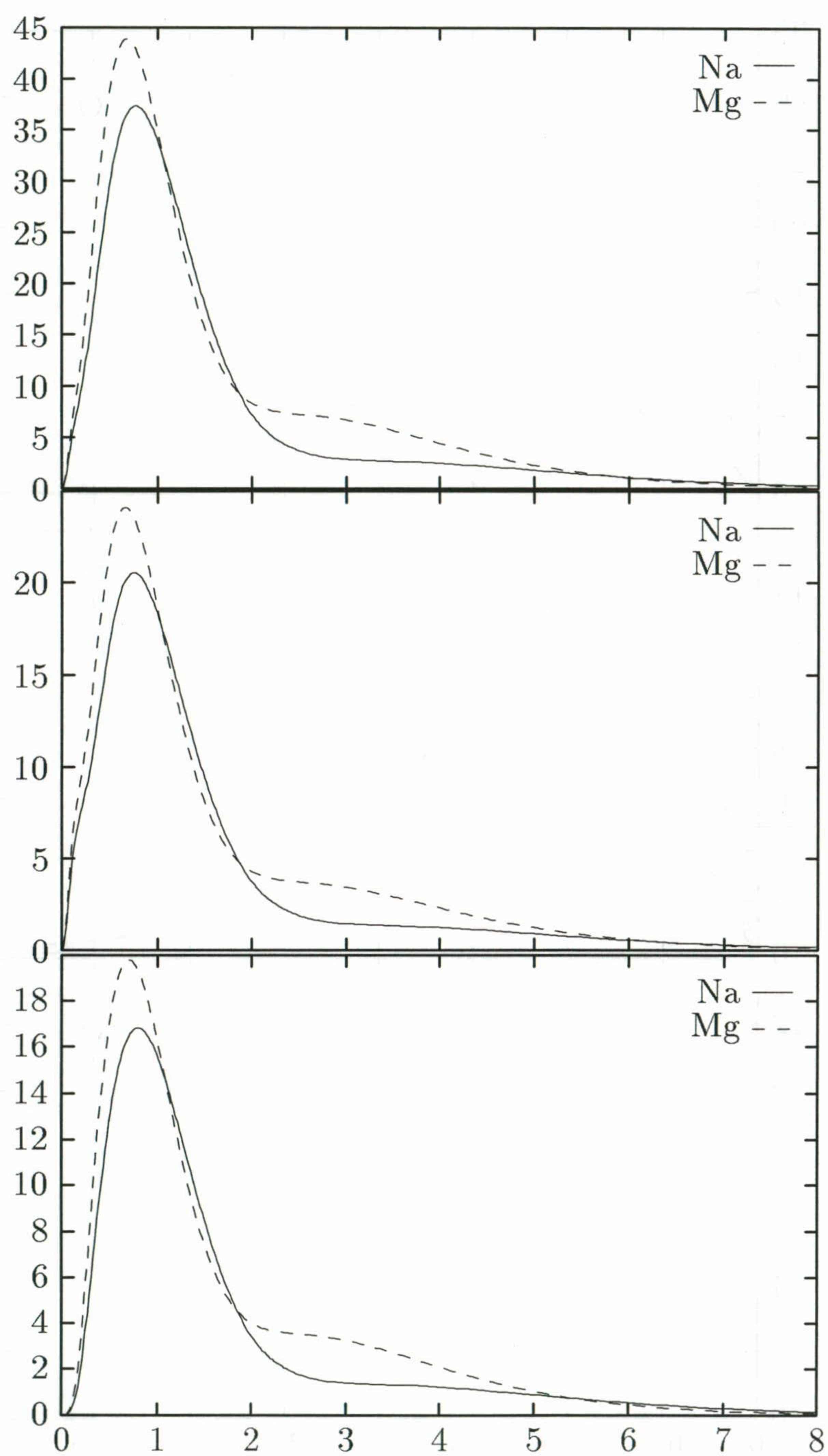


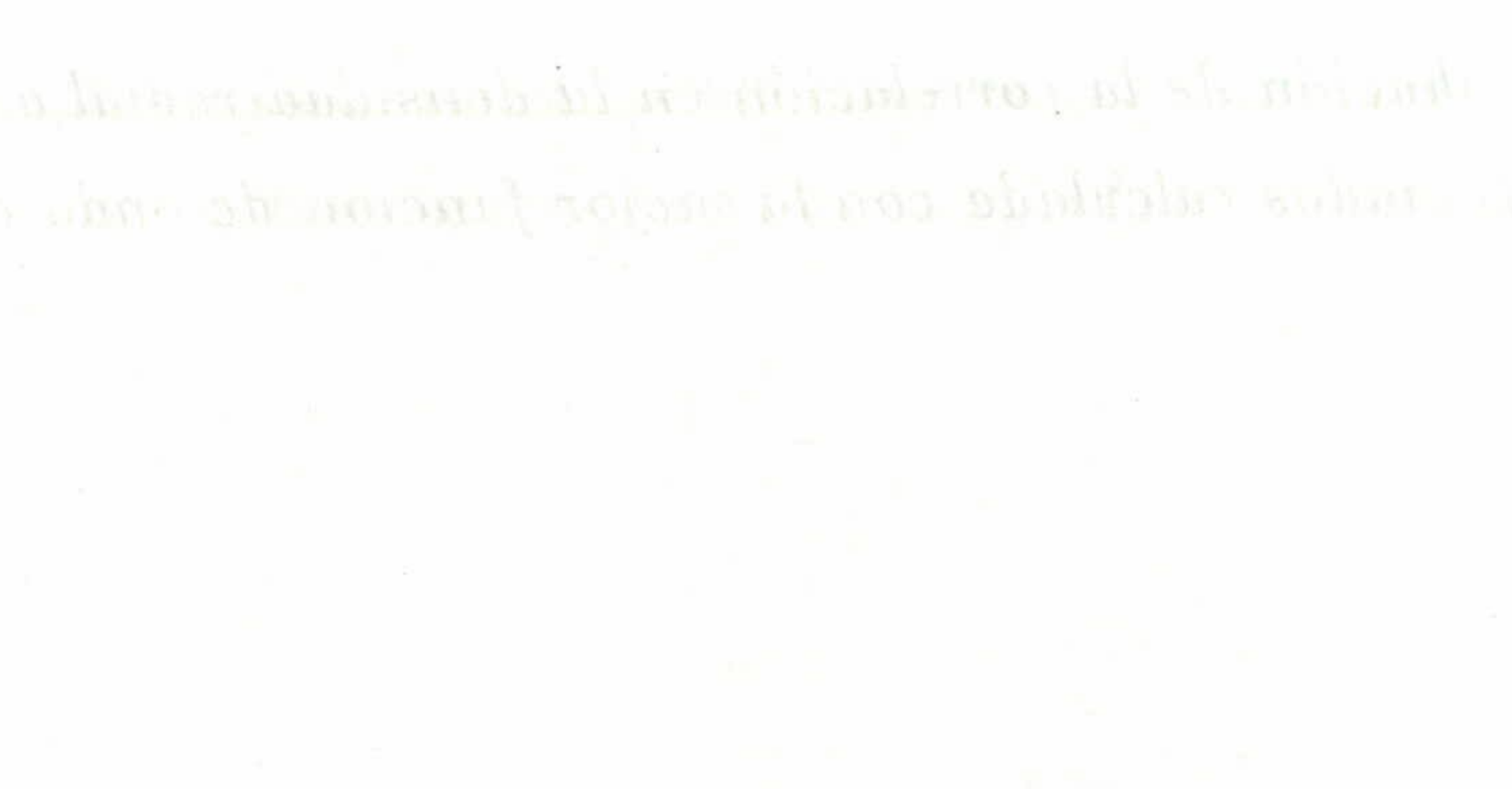
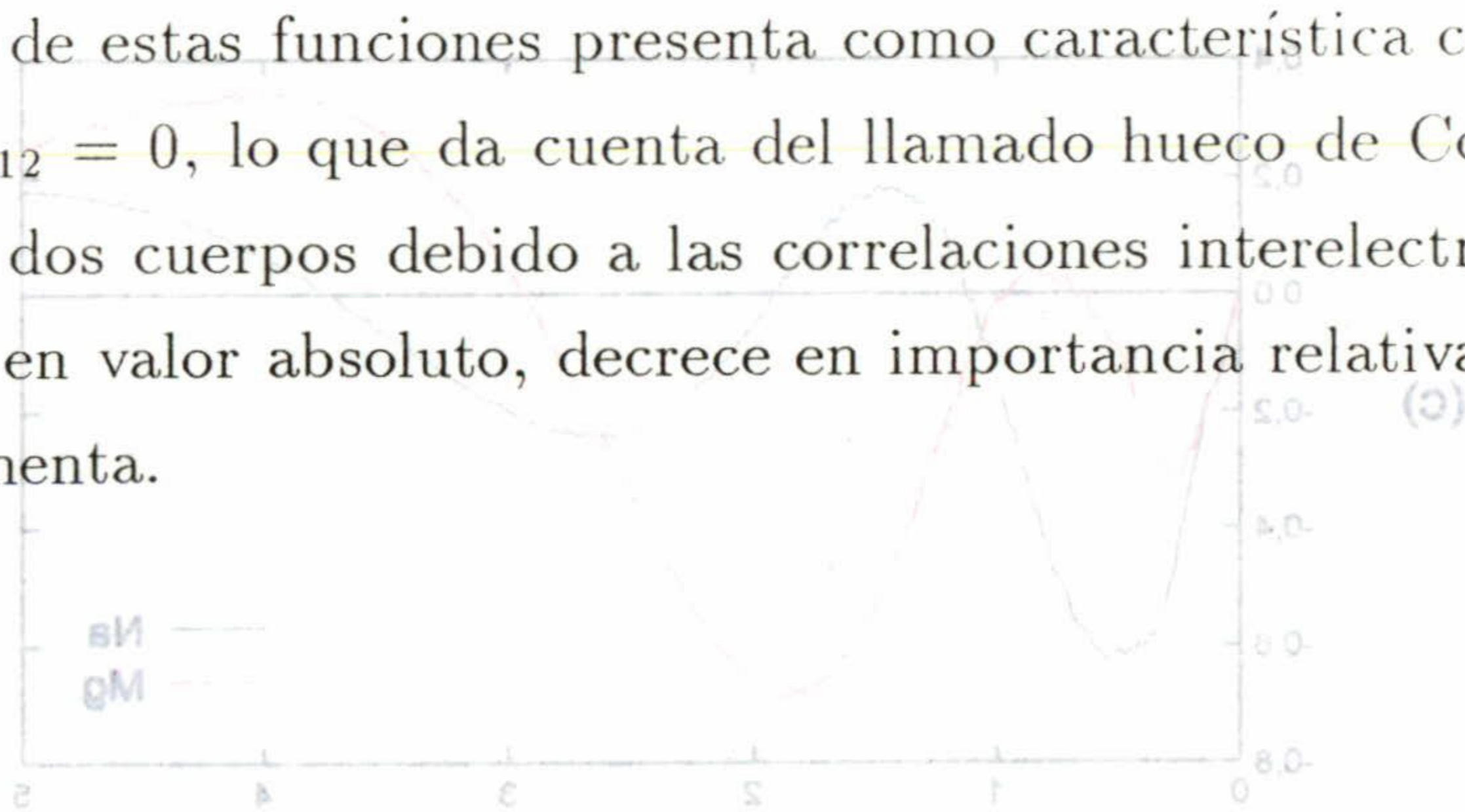
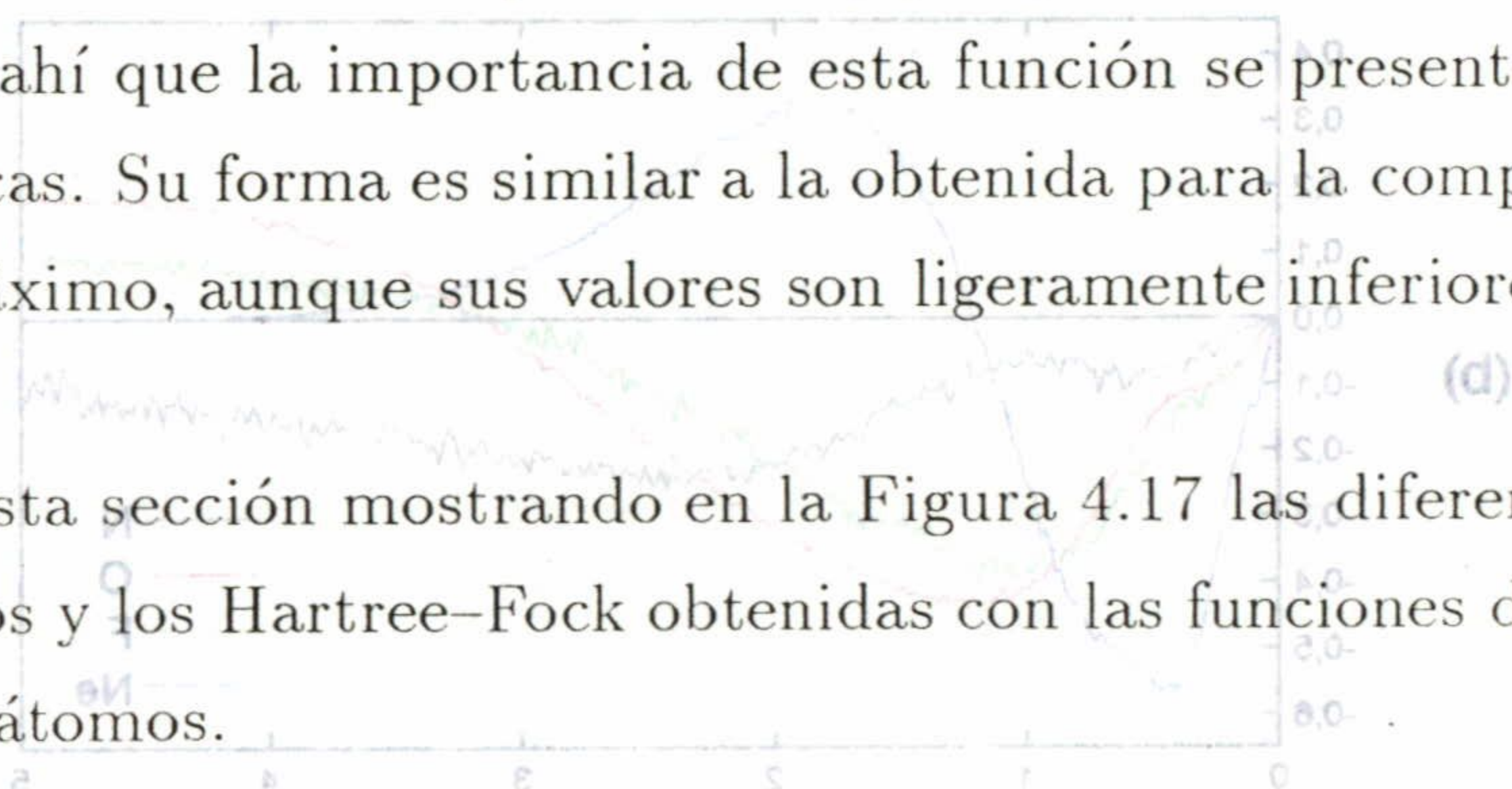
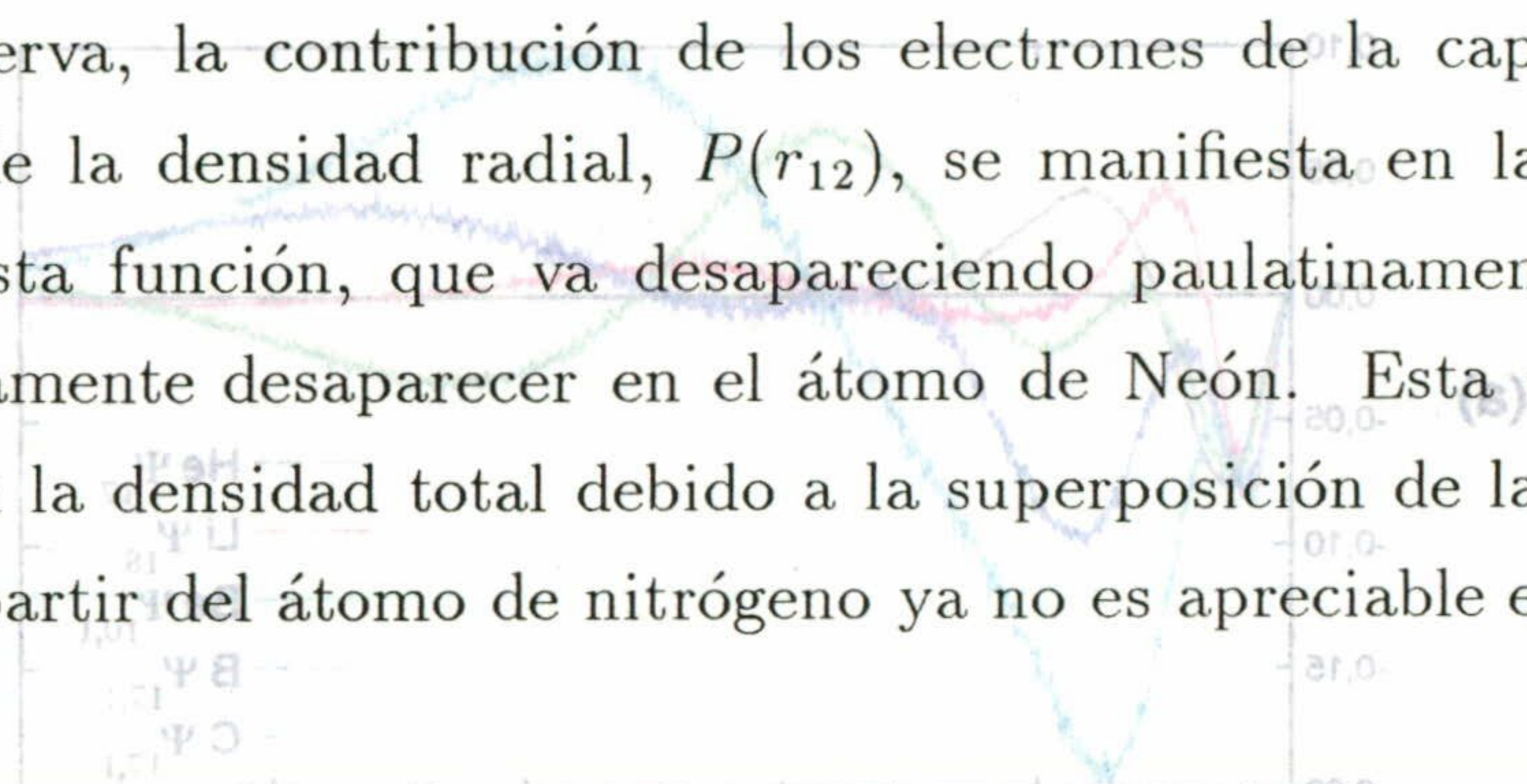
Figura 4.16: Lo mismo que en la Figura anterior para los átomos de Sodio y Magnesio.

Como se observa, la contribución de los electrones de la capa K a la componente antiparalela de la densidad radial, $P(r_{12})$, se manifiesta en la presencia del primer máximo en esta función, que va desapareciendo paulatinamente cuando Z aumenta hasta prácticamente desaparecer en el átomo de Neón. Esta contribución es menos importante en la densidad total debido a la superposición de la componente paralela, por lo que a partir del átomo de nitrógeno ya no es apreciable esta contribución.

A la componente paralela sólo contribuyen las parejas de electrones en las que cada uno de ellos se encuentra en una capa distinta y parejas de electrones de la capa L (a partir del Boro), de ahí que la importancia de esta función se presente a mayores distancias interelectrónicas. Su forma es similar a la obtenida para la componente antiparalela en el segundo máximo, aunque sus valores son ligeramente inferiores.

Finalizamos esta sección mostrando en la Figura 4.17 las diferencias entre los cálculos correlacionados y los Hartree-Fock obtenidas con las funciones de onda anteriores para los diferentes átomos.

La estructura de estas funciones presenta como característica común una zona negativa cerca de $r_{12} = 0$, lo que da cuenta del llamado hueco de Coulomb o depresión de la densidad a dos cuerpos debido a las correlaciones interelectrónicas. Este hueco, si bien aumenta en valor absoluto, decrece en importancia relativa cuando el número de electrones aumenta.



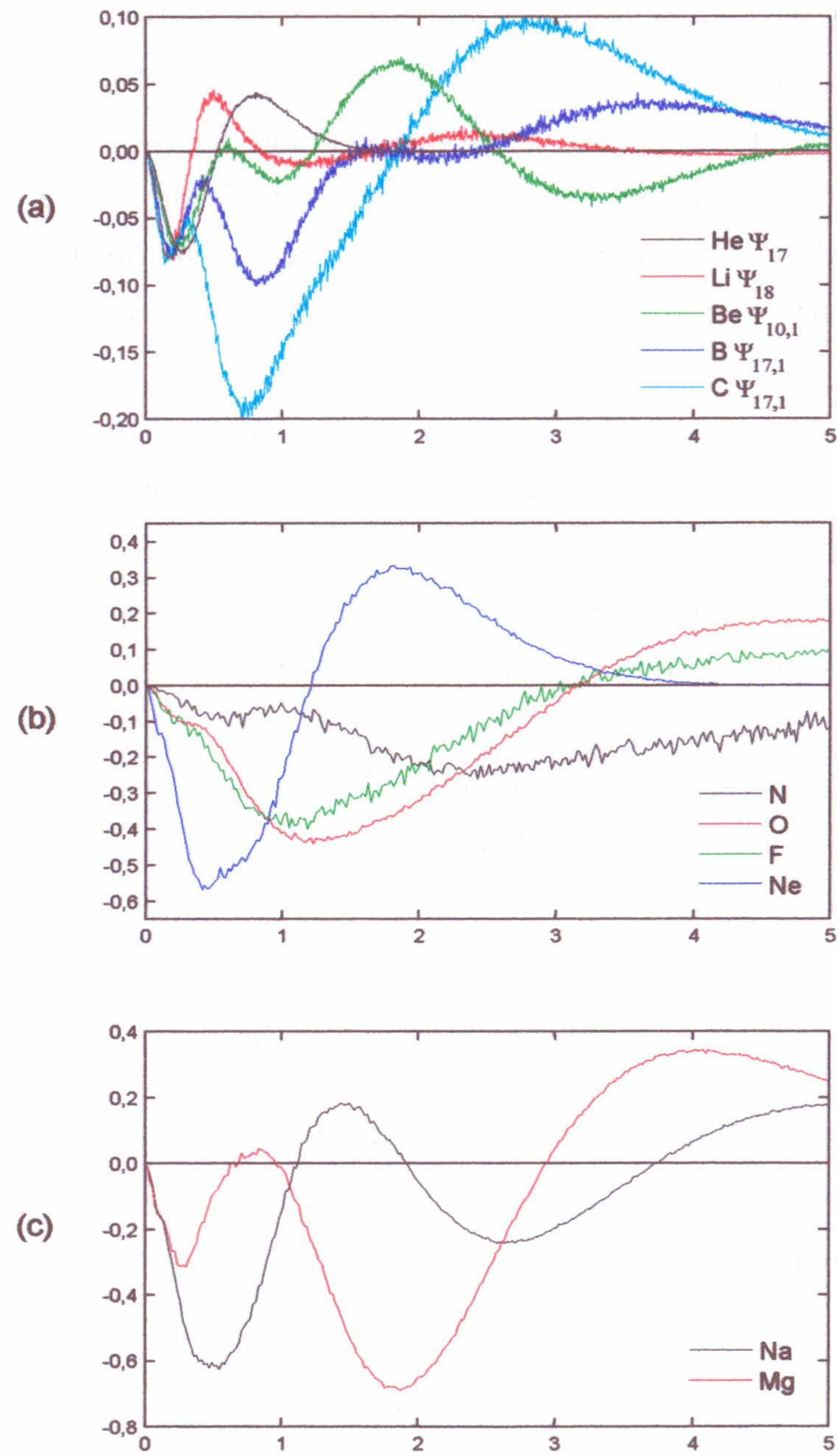


Figura 4.17: *Contribución de la correlación en la densidad radial a dos cuerpos para todos los átomos estudiados calculada con la mejor función de onda obtenida.*

4.2.3 Densidad a un cuerpo en el espacio de momentos

En esta sección estudiaremos la densidad a un cuerpo en el espacio de momentos obtenida con las mejores aproximaciones logradas con los distintos tipos de funciones de onda que se han utilizado en el presente trabajo. Los resultados para los átomos considerados en este trabajo los compararemos con los obtenidos analíticamente dentro de la aproximación Hartree-Fock. Para los átomos de Helio, Litio, Berilio y Neón también compararemos los resultados con densidades obtenidas con funciones de onda correlacionadas, tipo Hylleraas para el Helio y mezcla de configuraciones para los demás. En todos los casos vamos a prestar especial atención a los valores de los momentos radiales $\langle p^n \rangle$ que, como ya indicamos en el Capítulo 3, pueden determinarse de forma eficiente con el método Monte Carlo utilizando el comportamiento asintótico de la densidad y un procedimiento de ajuste con mínimos cuadrados en un intervalo alejado del origen, donde la densidad esté bien determinada con la simulación Monte Carlo. Estos momentos radiales han sido también obtenidos en cálculos de mezcla de configuraciones para todos los átomos aquí estudiados por lo que es posible contrastar en estas cantidades si, en el espacio de momentos, la forma de incluir las correlaciones en este trabajo conduce a resultados equivalentes a los que proporciona la funciones mezcla de configuraciones.

Seguiremos en este apartado un esquema similar al utilizado con las densidades en el espacio de posiciones. Reduciremos el análisis de los aspectos relacionados con la convergencia a los átomos más ligeros ya que la determinación de esta densidad es mucho más costosa en tiempo de cálculo que las densidades en coordenadas espaciales.

En la Tabla 4.19 se muestran los valores de los momentos radiales para $-2 \leq n \leq 3$, junto con el valor de la densidad para momento cero, $\gamma^{(1)}(0)$, obtenidos con diferentes funciones de onda para los átomos de Helio, Litio, Berilio y Neón.

		$\gamma^{(1)}(0)$	$\langle p^{-2} \rangle$	$\langle p^{-1} \rangle$	$\langle p^0 \rangle$	$\langle p \rangle$	$\langle p^2 \rangle$	$\langle p^3 \rangle$
He (1S)	<i>HF</i>	0.4399	4.0923	2.1410	2	2.7990	5.7234	17.990
	Ψ_7	0.4276	4.019	2.123	2.001	2.819	5.780	18.09
	Ψ_9	0.4356	4.083	2.135	2.000	2.811	5.779	18.45
	Ψ_{17}	0.4405	4.083	2.135	1.9999	2.812	5.791	18.69
	[ABG 96]	0.44340	4.10138	2.13913	2	2.81411	5.80543	18.39610
Li (2S)	<i>HF</i>	8.555	26.544	5.1855	3	4.9056	14.865	70.977
	Ψ_7	8.2599(8)	25.91	5.127	2.997	4.9144	14.941	71.80
	Ψ_8	8.1825(6)	25.54	5.092	3.006	4.937	15.006	71.83
	Ψ_{10}	8.9970(7)	27.06	5.189	3.001	4.937	14.912	69.3
	Ψ_{18}	7.058(7)	24.42	5.063	3.0005	4.931	14.939	70.84
	[ETSS 92]	8.34612	26.134	5.1519	3	4.9196	14.955	71.643
Be (1S)	<i>HF</i>	5.9526	25.294	6.3185	4	7.4342	29.146	185.55
	Ψ_7	5.8218(2)	22.72	5.968	3.999	7.552	29.14	176.
	$\Psi_{10,1}$	5.2007(2)	22.72	5.966	3.989	7.527	29.418	185.2
	[TSES 92]	4.84064	21.9387	5.9091	4	7.53298	29.3329	186.351
Ne (1S)	<i>HF</i>	0.24493	5.4694	5.4537	10	35.197	257.09	3584.2
	Ψ_7	0.2464(4)	5.518	5.505	10.078	35.46	255.47	3351.6
	Ψ_9	0.2565(5)	5.59	5.516	10.11	35.88	259.5	3410.
	Ψ_{17}	0.2501(6)	5.531	5.439	9.998	35.62	257.79	3351.6
	[TSSE 96]	0.25073	5.5527	5.4782	10	35.2412	257.751	3591.5

Tabla 4.19: Valores esperados radiales $\langle p^n \rangle$ y valor de la densidad en $p = 0$ obtenidos con diferentes funciones de onda para los átomos de Helio, Litio, Berilio y Neón, comparados con los resultados Hartree–Fock y con otros correlacionados.

Comenzaremos destacando los resultados obtenidos para el átomo de Helio utilizando las distintas aproximaciones. Se observa cómo los diferentes momentos y el valor de la densidad en el origen se aproximan a los valores considerados como exactos [ABG 96]. Los valores obtenidos muestran que la parametrización asintótica que utilizamos para esta densidad conduce a resultados estables incluso para el momento radial $\langle p^3 \rangle$ que es el más sensible a este tipo de cálculo. Estos resultados, junto a los obtenidos para

este átomo en el espacio de posiciones, indican que la aproximación Ψ_{17} es adecuada para reproducir la estructura del átomo de Helio.

En el átomo de Litio los resultados no presentan un comportamiento convergente, apareciendo las dificultades que ya se apuntaron en el estudio de las densidades espaciales. Las diferencias más importantes entre las aproximaciones analizadas las encontramos a cortas distancias y se aprecian muy bien en los valores tan diferentes de $\gamma^{(1)}(0)$ que se obtienen con cada una de las funciones de onda, así como en los valores de los momentos de orden negativo. La inclusión de correlaciones electrón-electrón-núcleo en las funciones de onda Ψ_{10} y Ψ_{18} en la forma indicada en este trabajo aleja los resultados de los considerados como exactos [ETSS 92] y ni siquiera la modificación de la función de campo medio mejora este comportamiento. Sólo la función de onda Ψ_7 (y en menor medida, Ψ_8) proporciona valores para estas cantidades cercanas a las obtenidas con una función de onda mezcla de configuraciones. Sin embargo los valores obtenidos con las diferentes funciones de onda para los momentos de orden positivo, que son los importantes desde un punto de vista energético, son relativamente próximos entre sí.

El átomo de Berilio es, posiblemente, el sistema en el que la densidad a un cuerpo, $\gamma^{(1)}(p)$, se ve más afectada por la consideración de las correlaciones, para bajos valores del momento. Hemos trabajado con las funciones de onda Ψ_7 , que proporciona resultados aceptables para los momentos electrónicos a pesar de no incluir la mezcla de configuraciones, y con la función $\Psi_{10,1}$, que incluye mezcla de configuraciones y variación de la función de campo medio. Los resultados muestran que esta segunda función de onda mejora sustancialmente a la primera para todos los valores tabulados, encontrándose un excelente acuerdo con los resultados obtenidos con funciones que incluyen mezcla de configuraciones [TSES 96]. Estos resultados, junto a los obtenidos en el espacio de posiciones, muestran que $\Psi_{10,1}$ describe globalmente en forma adecuada al átomo de Berilio.

En el átomo de Neón hemos calculado con las funciones de onda Ψ_7 , Ψ_9 y Ψ_{17} . Un

problema que presenta este átomo es que la energía cinética que se obtiene con cada una de ellas difiere bastante de las otras, lo que conduce a resultados bastantes diferentes en los momentos $\langle p^n \rangle$, especialmente para $n=3$, ya que la energía cinética juega un papel importante en la determinación de los coeficientes que rigen el comportamiento asintótico de la densidad. Los valores de los momentos que se obtienen con Ψ_9 y Ψ_{17} son similares y comparables con los resultados obtenidos con cálculos en interacción de configuraciones [TSSE 96], mientras que los obtenidos con Ψ_7 son algo diferentes.

En la Tabla 4.20 mostramos los resultados obtenidos con la mejor de las funciones de onda para todos los demás átomos. El comportamiento cualitativo obtenido para los momentos $\langle p^n \rangle$ y para $\gamma^{(1)}(0)$ es similar al de los átomos anteriores, de forma que podemos decir que, en general, la variación de todos los momentos que obtenemos con nuestras mejores aproximaciones respecto de los resultados Hartree-Fock van en la misma dirección que los obtenidos con mezcla de configuraciones y, aunque la magnitud de la desviación sea en general diferente y no podemos hablar de convergencia de los resultados proporcionados por ambas alternativas para todos los átomos estudiados, se puede hablar de resultados cualitativamente similares. En este análisis hay que tener en cuenta que el ajuste realizado para el comportamiento asintótico de la densidad es lo que hace que los resultados, para $\langle p^3 \rangle$ especialmente, se vean afectados del error añadido al que pueda presentar la propia función de onda.

		$\gamma^{(1)}(0)$	$\langle p^{-2} \rangle$	$\langle p^{-1} \rangle$	$\langle p^0 \rangle$	$\langle p \rangle$	$\langle p^2 \rangle$	$\langle p^3 \rangle$
B (2P)	HF	2.5289	16.252	5.9791	5	10.649	49.058	383.65
	$\Psi_{17,1}$	2.592(1)	16.37	5.967	5.002	10.717	49.200	377.2
	IC		15.0999	5.7765	5	10.7496	49.3000	
C (3P)	HF	1.3361	11.752	5.7542	6	14.462	75.377	691.44
	$\Psi_{17,1}$	1.328(1)	11.678	5.715	5.990	14.579	75.775	670.
	IC		11.4272	5.6699	6	14.5505	75.6790	
N (4S)	HF	0.79726	9.0970	5.5973	7	18.863	108.80	1136.2
	Ψ_{17}	0.813(2)	9.181	5.601	7.03	19.19	109.4	1073.
	IC		9.1267	5.5839	7	18.9313	109.1604	
O (3P)	HF	0.50660	7.4893	5.5507	8	23.721	149.62	1746.3
	Ψ_{17}	0.514(2)	7.522	5.527	8.07	24.48	149.94	1550.
	IC		7.5523	5.5575	8	23.7865	150.1015	
F (2P)	HF	0.34380	6.3365	5.5016	9	29.166	198.82	2551.8
	Ψ_{17}	0.3670(7)	6.67	5.595	9.014	29.25	199.71	2518.
	IC		6.3981	5.5153	9	29.2297	199.4362	
Na (2S)	HF	10.453	31.419	8.7148	11	40.732	323.72	4892.7
	Ψ_9	11.95(1)	36.	9.21	11.1	41.07	323.3	4397.
	IC		31.8312	8.6770	11	40.7852	324.4210	
Mg (1S)	HF	9.8703	37.223	10.310	12	46.529	399.23	6505.5
	Ψ_9	10.22(1)	38.	10.46	11.98	46.8	402.5	6126.
	IC		34.2986	10.0029	12	46.6292	399.9884	

Tabla 4.20: Valores esperados radiales $\langle p^n \rangle$ y valor de la densidad en $p = 0$ obtenidos a partir de la mejor de las funciones de onda para cada átomo, comparados con los resultados Hartree-Fock y con otros obtenidos en un cálculo en interacción de configuraciones Ref. [MMS 96].

Nos centraremos a continuación en analizar el comportamiento de la densidad $\gamma^{(1)}(p)$ como función del momento p . En las Figuras 4.18–4.23 representamos, para todos los átomos desde el Helio al Magnesio, la densidad radial $I(p) = 4\pi p^2 \gamma^{(1)}(p)$ obtenida con la mejor de las funciones de onda para cada átomo, su diferencia con respecto a la solución Hartree–Fock y la propia función $\gamma^{(1)}(p)$. En los átomos Helio, Litio, Berilio y Neón haremos un estudio con diferentes funciones de onda y compararemos también con otros resultados correlacionados ya que se dispone de ellos. En la figura 4.18 mostramos estas funciones para los átomos de Helio y Litio. Para el Helio, y como ocurría en el caso de las densidades en el espacio de posiciones, también se observa la convergencia obtenida con las diferentes funciones de onda. La función de onda Ψ_{17} proporciona una densidad que prácticamente coincide con la exacta sobre todo el intervalo de momentos considerado. Los resultados para el átomo de Litio muestran de nuevo el comportamiento no convergente anteriormente observado, lo que era de esperar a la vista de los valores tan dispares de $\gamma^{(1)}(0)$ obtenidos con las diferentes funciones de onda. Las distintas densidades muestran un comportamiento muy diferente cerca del origen, aunque todas, excepto Ψ_{10} , proporcionan una densidad menor que la Hartree–Fock para pequeños valores de p , tal y como lo hace la densidad que consideramos como exacta. Observamos que solo las funciones Ψ_7 y Ψ_8 , es decir aquellas que no incorporan correlaciones a tres cuerpos, proporcionan una densidad cuyo comportamiento es similar a la densidad exacta, aunque su magnitud difiere ligeramente de ésta.

En la Figura 4.19 estudiamos los átomos de Berilio y Neón. Con respecto al Berilio notemos que es el átomo en el que la influencia de las correlaciones en $\gamma^{(1)}(p)$ es mayor y la función $\Psi_{10,1}$ recoge lo más importante de estos efectos como se observa claramente. En el átomo de Neón se observa que Ψ_7 proporciona, cerca del origen, una densidad que prácticamente se superpone a la no correlacionada, diferenciándose de ésta para valores intermedios del momento. Este comportamiento es distinto al que muestran las funciones de onda Ψ_9 y Ψ_{17} que coincide aproximadamente con el considerado como exacto, aunque la primera de ellas proporciona una densidad demasiado pequeña para

valores de $p \sim 1$ u.a., comportamiento que se corrige con la utilización de Ψ_{17} .

En la Figura 4.20 mostramos los resultados para los átomos de Boro y Carbono con funciones de onda, $\Psi_{17,1}$, que incluyen mezcla de configuraciones. En la Figura 4.21 se muestran los resultados para el Nitrógeno y el Oxígeno, en la Figura 4.22 para el Fluor y, finalmente, en la Figura 4.23 los átomos de Sodio y Magnesio.

Para estos átomos no disponemos de resultados con funciones de onda correlacionadas por lo que sólo se comparan los resultados con los Hartree-Fock. Como en los casos ya

analizados las diferencias más importantes ocurren para pequeños valores del momento.

Para los átomos de la capa 2p la diferencia representada es siempre positiva cerca de $p = 0$, excepto en el átomo de Carbono en el que se obtienen resultados muy parecidos.

Sin embargo, la mayor diferencia se obtiene sobre el primer máximo de $I(p)$, debido a los electrones de la capa más externa, donde se produce una ligera depresión de esta función.

Como característica particular de estas densidades notemos que para los átomos de Litio y Berilio $I(p)$ presenta dos máximos correspondientes a los electrones de la capa 2s, el primero, y de la capa 1s, el segundo.

Cuando se va llenando la capa 2p, el segundo máximo tiende a desaparecer, lo que se produce totalmente en el átomo de nitrógeno

y es en este átomo donde la densidad $\gamma^{(1)}(p)$ pasa de tener pendiente negativa en el origen a tenerla positiva, característica que se mantiene hasta el átomo de Neón.

La consideración de la capa 3s en los átomos de Sodio y Magnesio hace que de nuevo aparezcan dos máximos en $I(p)$ correspondientes a las capas M y L respectivamente y

que la densidad a un cuerpo vuelva a hacerse decreciente cerca del origen.

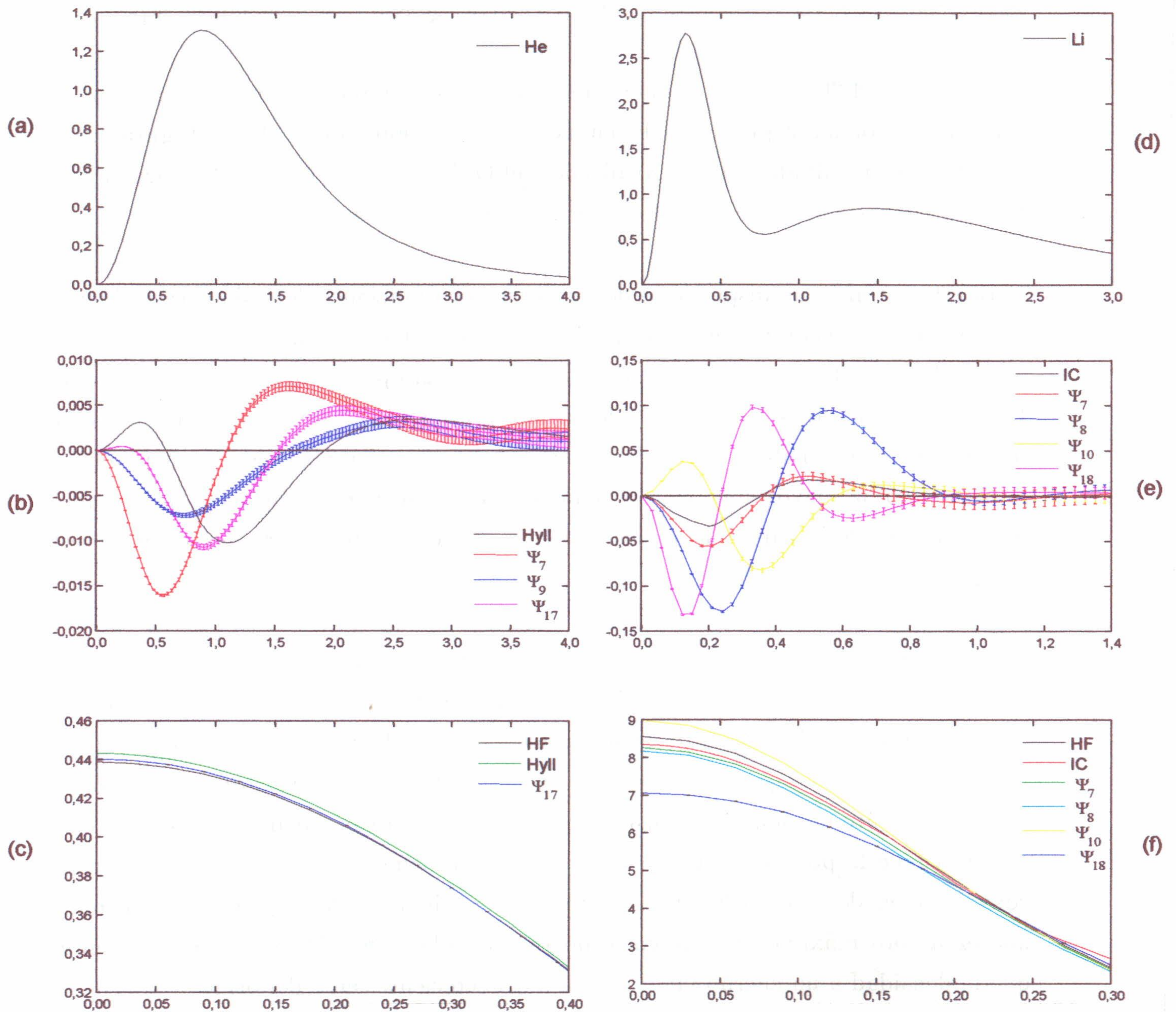


Figura 4.18: Densidad radial a un cuerpo correlacionada, $I(p)$, diferencia con el resultado HF y densidad $\gamma^{(1)}(p)$ para el átomo de Helio con las funciones de onda Ψ_7 , Ψ_9 y Ψ_{17} , y para el átomo de Litio con las funciones de onda Ψ_7 , Ψ_8 , Ψ_{10} y Ψ_{18} .

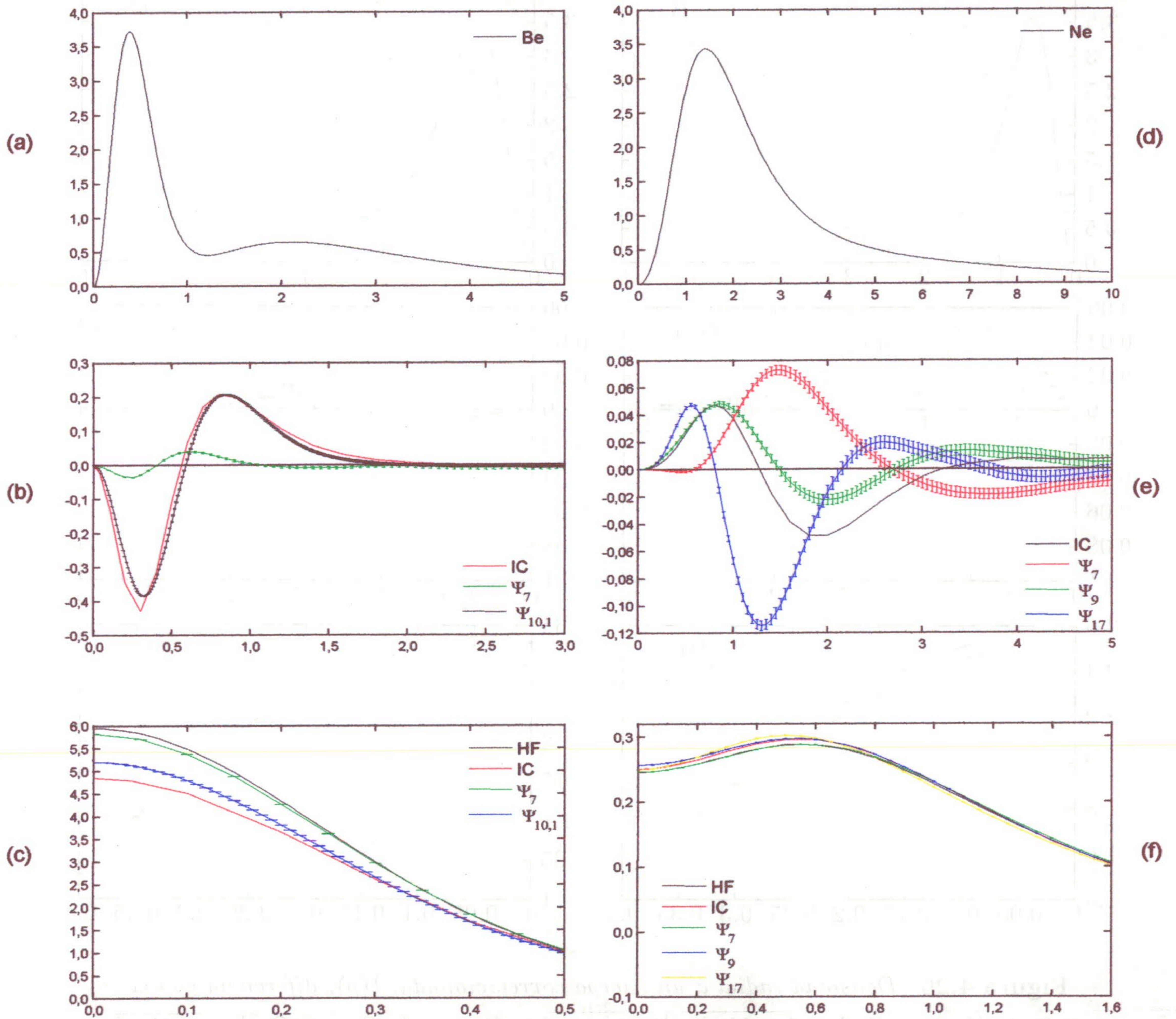


Figura 4.19: Densidad radial a un cuerpo correlacionada, $I(p)$, diferencia con el resultado Hartree-Fock y densidad $\gamma^{(1)}(p)$ obtenidas con las funciones Ψ_7 y $\Psi_{10,1}$ para el átomo de Berilio y con Ψ_7 , Ψ_9 y Ψ_{17} para el átomo de Neón.

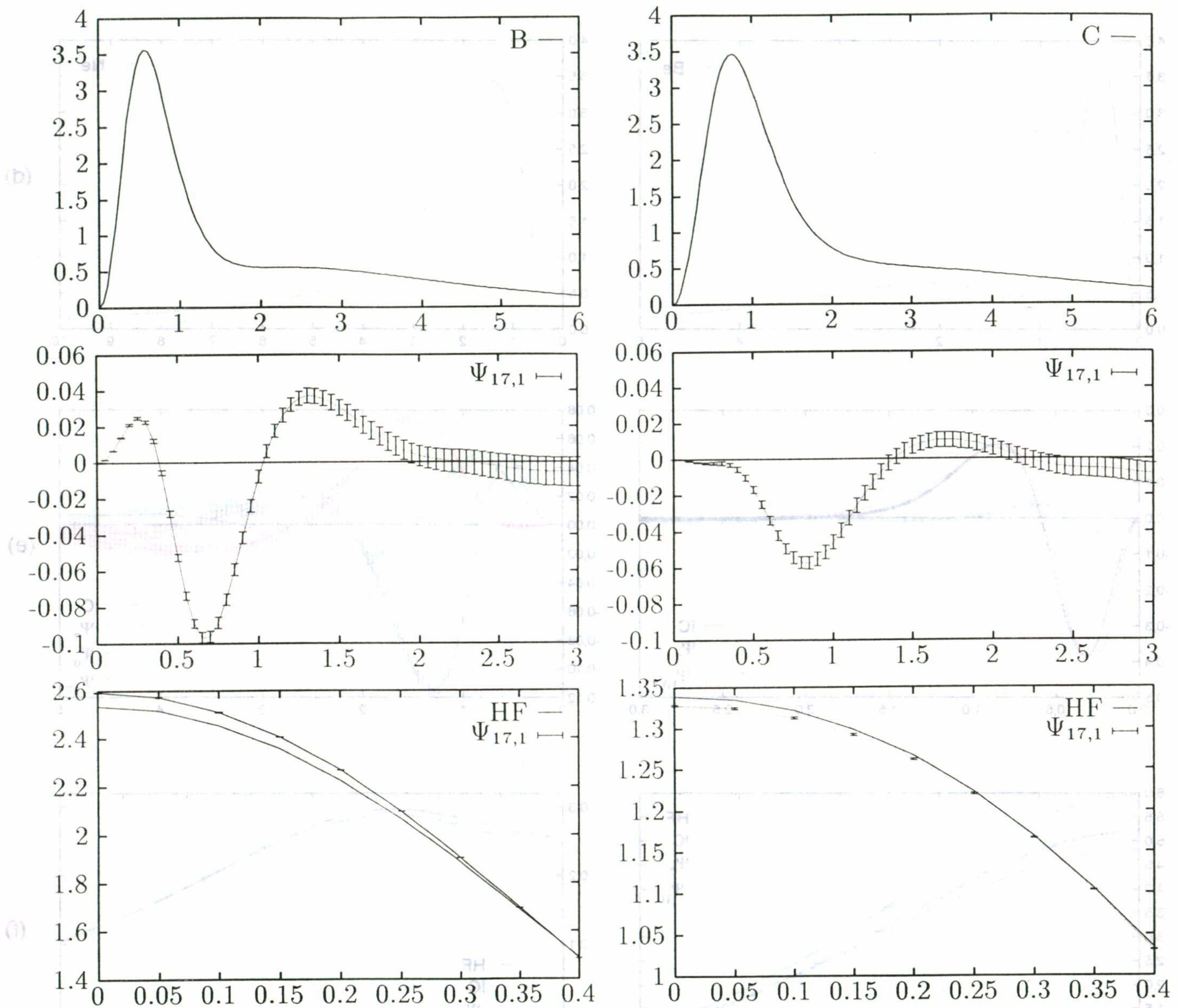


Figura 4.20: Densidad radial a un cuerpo correlacionada, $I(p)$, diferencia con el resultado Hartree-Fock y densidad $\gamma^{(1)}(p)$ para los átomos de Boro y Carbono obtenidas con la función de onda $\Psi_{17,1}$.

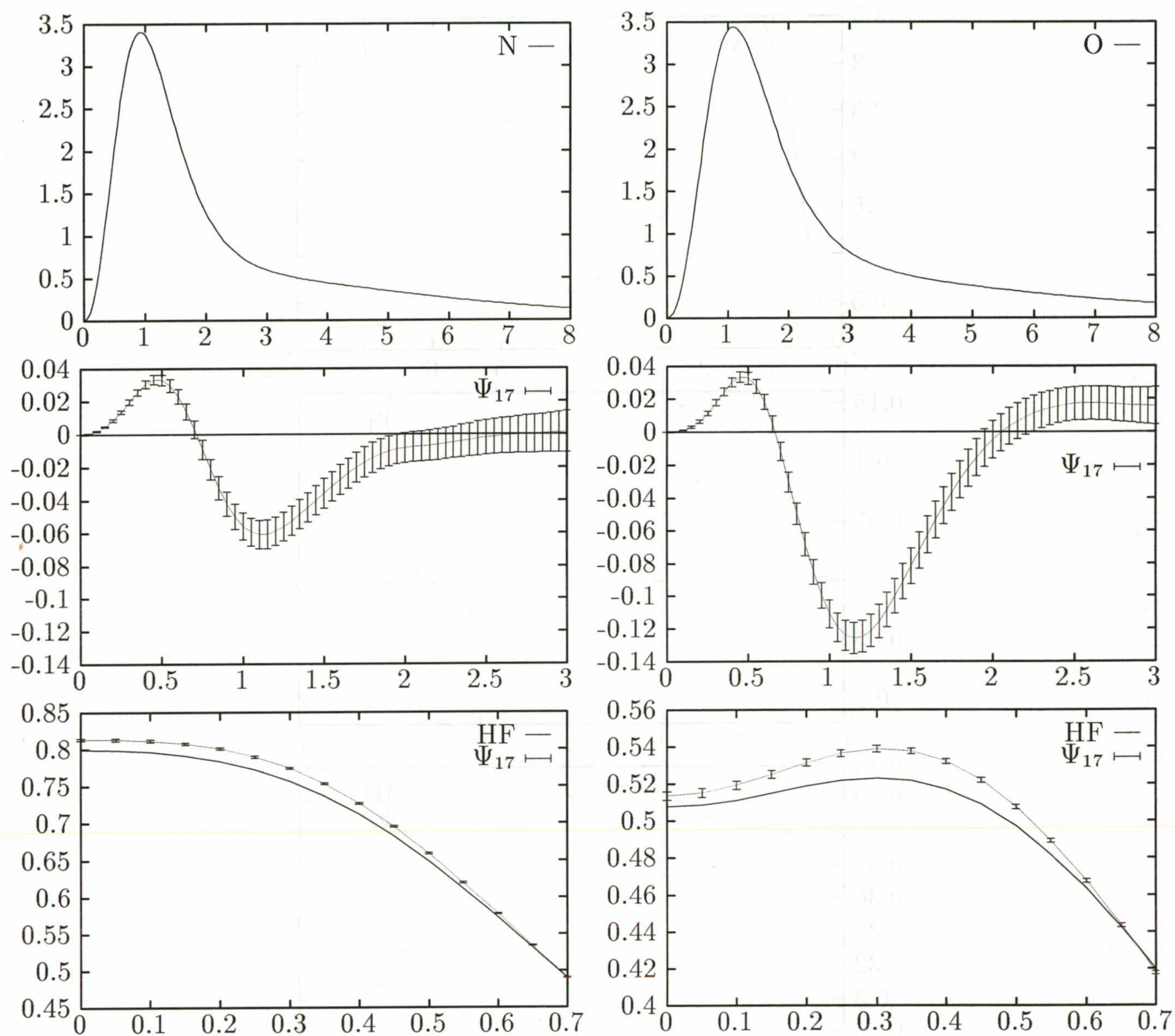


Figura 4.21: Densidad radial a un cuerpo correlacionada, $I(p)$, diferencia con el resultado Hartree-Fock y densidad $\gamma^{(1)}(p)$ para los átomos de Nitrógeno y Oxígeno obtenidas con la función de onda Ψ_{17} .

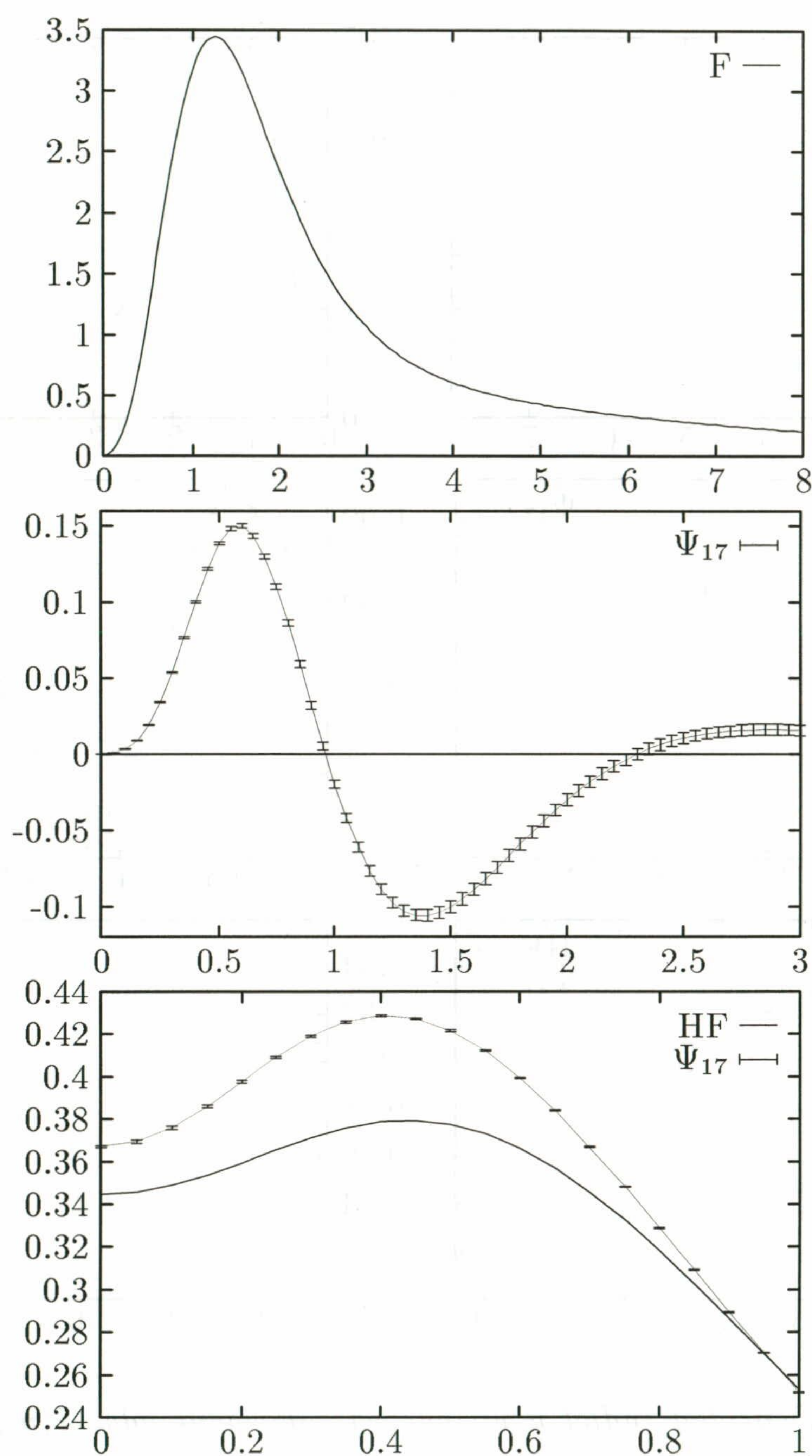


Figura 4.22: Densidad radial a un cuerpo correlacionada, $I(p)$, diferencia con el resultado Hartree-Fock y densidad $\gamma^{(1)}(p)$ para el átomo de Fluor obtenida con la función de onda Ψ_{17} .

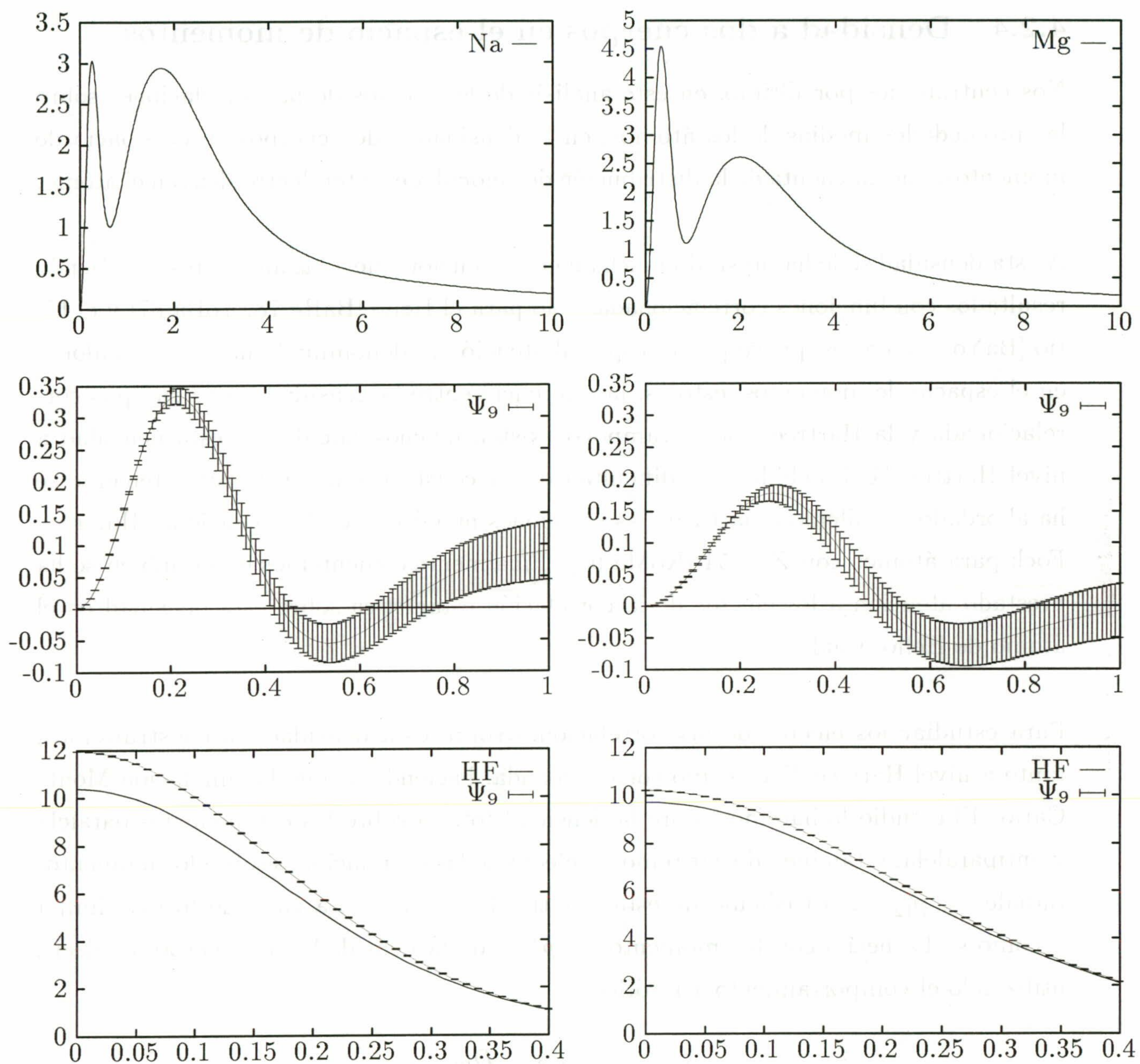


Figura 4.23: Densidad radial a un cuerpo correlacionada, $I(p)$, diferencia con el resultado Hartree-Fock y densidad $\gamma^{(1)}(p)$ para los átomos de Sodio y Magnesio obtenidas con la función de onda Ψ_9 .

4.2.4 Densidad a dos cuerpos en el espacio de momentos

Nos centraremos por último, en este análisis de los efectos de las correlaciones sobre las propiedades medias de los átomos, en la densidad a dos cuerpos en el espacio de momentos, que da cuenta de la distribución de velocidades interelectrónicas en el átomo.

A esta densidad se le ha prestado mucha menos atención que a las anteriores, existiendo resultados con funciones correlacionadas solo para el Helio [BaRe 78, YoBa 87] y el Litio [BaYo 87], en los que se presta especial atención al denominado hueco de Coulomb en el espacio de momentos, esto es, la diferencia entre la densidad a dos cuerpos correlacionada y la Hartree–Fock. Tampoco existen muchos cálculos de esta densidad a nivel Hartree–Fock debido a la dificultad de su construcción y solo recientemente se ha abordado su cálculo a partir de las soluciones numéricas de las ecuaciones Hartree–Fock para átomos con $Z \leq 54$ [KoMa 97]. Finalmente comentemos que también se ha prestado atención a los efectos de la correlación estadística sobre esta densidad en el átomo de Helio [Ugal 87].

Para estudiar los efectos de las correlaciones sobre esta densidad, la construiremos, tanto a nivel Hartree–Fock como correlacionada, haciendo uso de la simulación Monte Carlo. El estudio lo haremos sobre la densidad total y sobre las componentes paralela y antiparalela, y también discutiremos el efecto de las correlaciones sobre los momentos radiales $\langle p_{12}^n \rangle$. El cálculo de estas cantidades se llevará a cabo de forma similar a como se ha hecho con los momentos $\langle p^n \rangle$ de la densidad a un cuerpo, es decir, utilizando el comportamiento asintótico

$$\gamma^{(2)}(p_{12}) = \frac{D_8}{p_{12}^8} + \frac{D_{10}}{p_{12}^{10}} + \dots \quad (4.8)$$

Este desarrollo sólo se ha demostrado que es correcto para funciones de onda de tipo hidrogenoide [KoMa 97], aunque aquí lo asumiremos como correcto para todos los átomos. Para determinar los coeficientes del desarrollo asintótico de $\gamma^{(2)}(p_{12})$ procederemos de forma análoga a como lo hicimos con la densidad a un cuerpo, siendo necesario,

pues, determinar el valor de la norma (que es el número de parejas de electrones en el átomo) y el de $\langle p_{12}^2 \rangle$, que puede obtenerse como combinación lineal de los valores esperados de p_i^2 (es decir la energía cinética del átomo) y de $\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j$, que puede obtenerse en representación de posiciones como el valor esperado del operador $\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j$ con el signo cambiado.

En la Tabla 4.21 se muestran los valores esperados $\langle p_{12}^n \rangle$, $-2 \leq n \leq 3$, junto con el valor de la densidad en el origen, para los átomos desde el Helio hasta el Neón, obtenidos con la mejor de las funciones de onda correlacionadas para cada uno de ellos y con las funciones de onda HF. Como se observa, para los momentos no correlacionados se presentan dos valores, uno de ellos obtenido en [KoMa 97] a partir de la solución Hartree–Fock numérica y el otro obtenido a partir de la densidad $\gamma^{(2)}(p_{12})$ obtenida en este trabajo a partir de las funciones de onda de Clementi y Roetti [ClRo 74] junto con el comportamiento asintótico proporcionado por la ecuación (4.8). Se comprueba que ambos valores son muy parecidos en todos los átomos estudiados de manera que se puede concluir que tanto el método Monte Carlo como el comportamiento asintótico dado por (4.8) son adecuados para describir a esta densidad. Las discrepancias que aparecen en algún átomo son debidas a las diferentes funciones de onda HF que se han utilizado, como se pone de manifiesto comprobando que también los momentos de orden negativo son diferentes, a pesar de que a ellos prácticamente no contribuye la corrección asintótica. Incluimos también una columna con el valor empleado para $n = 2$, A al hacer dicho ajuste a largas distancias para el caso de las funciones correlacionadas.

Los valores de la densidad en el origen con funciones correlacionadas no presenta una sistemática definida, ya que en algunos casos es mayor que la no correlacionada y en otros es menor, en contraste a lo que ocurría en el espacio de posiciones en el que la densidad correlacionada era siempre menor que la Hartree–Fock en el origen. Este comportamiento lleva a valores de los momentos que tampoco ofrecen en su comportamiento una sistemática determinada, siendo quizás lo más destacable el hecho de que no son,

en general, muy diferentes de los valores no correlacionados. Para los átomos de Helio y Litio, los valores obtenidos con Ψ_{17} y Ψ_7 , respectivamente, son muy parecidos a los obtenidos con funciones de onda tipo IC [BaRe 78, BaYo 87].

		$\gamma^{(2)}(0)$	$\langle p_{12}^{-2} \rangle$	$\langle p_{12}^{-1} \rangle$	$\langle p_{12}^0 \rangle$	$\langle p_{12} \rangle$	$\langle p_{12}^2 \rangle$	A	$\langle p_{12}^3 \rangle$
He (1S)	HFN		0.812	0.688	1	2.059	5.723		21.9
	RHF	0.0524	0.814	0.690	1.002	2.060	5.73		22.1
	IC ⁽¹⁾			0.687	1	2.0289	5.487		
	Ψ_{17}	0.0489	0.785	0.678	0.99	2.01	5.45	5.48	20.3
Li (2S)	HFN		1.468	1.635	3	7.963	29.73		159.6
	RHF	0.063(1)	1.5	1.66	3.03	7.96	29.62		162
	IC ⁽²⁾			1.637	3	7.903	29.12		
	Ψ_7	0.061(1)	1.49	1.66	3.05	8.05	29.45	29.36	154
Be (1S)	HFN		6.756	3.809	6	18.46	87.44		600
	RHF	0.952(1)	7.1	3.98	6.2	18.74	87.1		602
	$\Psi_{10,1}$	0.858(1)	6.4	3.57	5.8	18.43	85.4		472
B (2P)	HFN		6.801	5.429	10	35.02	197.0		1700
	RHF	0.496(2)	6.4	5.2	9.88	35.53	199.5		1625
	$\Psi_{17,1}$	0.575(2)	7.0	5.47	10.009	34.93	196.4	196.4	1701
C (3P)	HFN		6.701	6.983	15	58.95	397.7		3750
		0.313(2)	6.19	6.62	14.85	61.7	406		3801
		0.272(2)	5.61	6.11	14.0	58.5	396	397.2	3550
N (4S)	HFN		6.597	8.509	21	91.53	659.2		7350
	RHF	0.246(2)	6.59	8.51	20.92	87.9	561		4700
	Ψ_{17}	0.272(3)	7.0	8.87	20.95	83.5	560	660.4	6700
O (3P)	HFN		7.119	10.27	28	133.4	1059		13440
	RHF	0.251(2)	7.29	10.43	28.01	131.18	1057		14615
	Ψ_{17}	0.262(2)	7.51	10.58	27.8	129.3	1069	1054	15000
F (2P)	HFN		7.369	11.97	36	186.3	1610		22320
	RHF	0.227(1)	7.51	12.17	36.7	189.9	1596		20590
	Ψ_{17}	0.226(1)	7.42	12.03	36.3	188.8	1610	1612	21601
Ne (1S)	HFN		7.474	13.61	45	251.6	2344		35550
	RHF	0.1979(2)	7.55	13.73	45.2	251.7	2342		35480
	Ψ_9	0.187(1)	7.29	13.42	44.97	254.5	2450	2350	33900

Tabla 4.21: Valores esperados radiales $\langle p_{12}^n \rangle$ y valor de la densidad en el origen, $\gamma^{(2)}(0)$, obtenidos a partir de la mejor de las funciones de onda para cada átomo, comparados con los resultados Hartree–Fock Numéricos de [KoMa 97] y con los obtenidos

con la simulación Monte Carlo. ⁽¹⁾ Ref. [BaRe 78], ⁽²⁾ Ref. [BaYo 87].

Estudiamos a continuación el comportamiento de esta densidad a dos cuerpos como función del momento interelectrónico p_{12} . En la Figura 4.24 representamos la densidad radial $G(p_{12}) = 4\pi p_{12}^2 \gamma^{(2)}(p_{12})$ y sus componentes paralela y antiparalela para cada uno de los átomos estudiados en la aproximación Hartree-Fock y normalizadas al número de pares que contribuyen en cada caso. Se observa que la contribución de la componente paralela es significativamente más pequeña que la antiparalela para momentos interelectrónicos pequeños, debido al Principio de Pauli. Además se observa que la densidad del Helio (la total coincide con la antiparalela), las componentes paralela y antiparalela del Litio y la componente paralela del Berilio presentan una estructura similar, que contrasta fuertemente con la estructura de la componente antiparalela del Berilio y con cualquiera de las componentes de los demás átomos estudiados, los cuales muestran una contribución importante para pequeños valores de p_{12} . La razón de este contraste se encuentra en la contribución de las parejas de electrones en la capa L que tienen, en media, momentos más pequeños. Otro aspecto a destacar es la aparente diferencia que existe entre la componente antiparalela del Nitrógeno con las del Oxígeno y Fluor y, de igual forma, entre la componente paralela de este mismo átomo con las del Carbono y Boro, siendo esto debido a la elección como función de onda con la que hemos realizado los diferentes cálculos aquella con un valor máximo de la tercera componente de espín. Destaquemos finalmente el desplazamiento hacia valores mayores del momento interelectrónico del primer máximo de la densidad (uno solo a partir del Nitrógeno) en los átomos de la capa L, lo que indica un incremento del valor medio de los momentos interelectrónicos con Z.

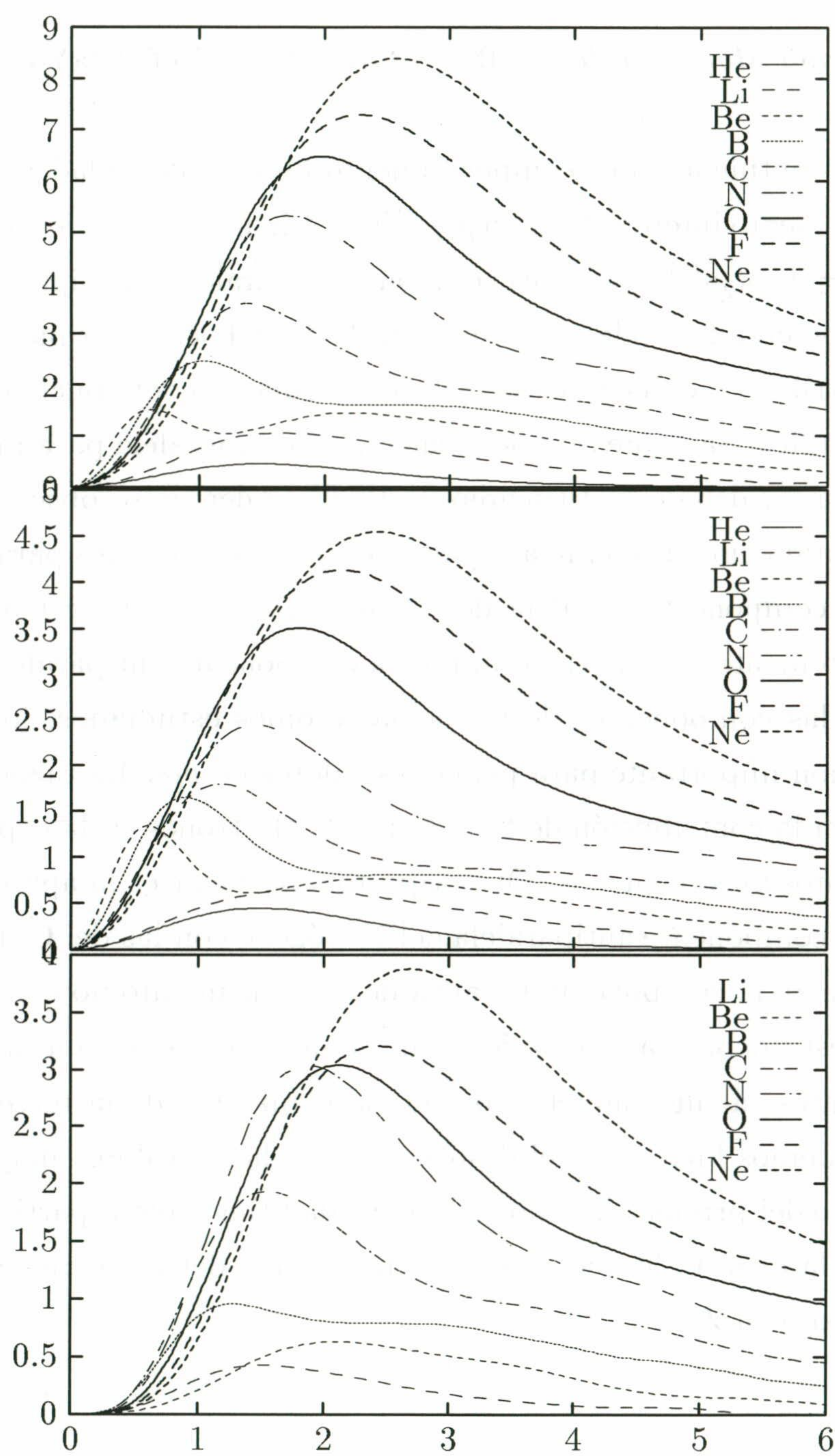


Figura 4.24: Densidad radial a dos cuerpos correlacionada, $G(p_{12})$, para los átomos Helio-Neón. También se muestran sus componentes paralela y antiparalela.

Estudiaremos por último los efectos de las correlaciones sobre esta densidad a dos cuerpos. En las Figuras 4.25–4.29 representamos, para los átomos desde el Helio al Neón, la densidad a dos cuerpos, $\gamma^{(2)}(p_{12})$, y sus componentes paralela y antiparalela. También representamos las diferencias entre estas funciones obtenidas con la función de onda correlacionada y con la Hartree–Fock. Notemos en primer lugar que las diferencias entre las componentes paralelas son significativamente más pequeñas que las diferencias entre las antiparalelas, de forma que el efecto fundamental de las correlaciones aparece en ésta última. Las mayores diferencias se presentan en $p_{12} = 0$, donde son negativas excepto para Boro, Nitrógeno y Oxígeno, no pudiéndose hablar en general del equivalente al hueco de Coulomb en la representación de posiciones. Es interesante notar cómo las diferencias en el átomo de Berilio muestran una estructura ligeramente más compleja que en los otros átomos, debido a la relevancia que tiene, especialmente en este átomo, la mezcla de configuraciones. Notemos finalmente que, excepto en el caso del Helio donde no hay componente paralela, la densidad $\gamma^{(2)}(p_{12})$ presenta un máximo fuera del origen que se desplaza hacia valores crecientes de p_{12} cuando Z va aumentando.

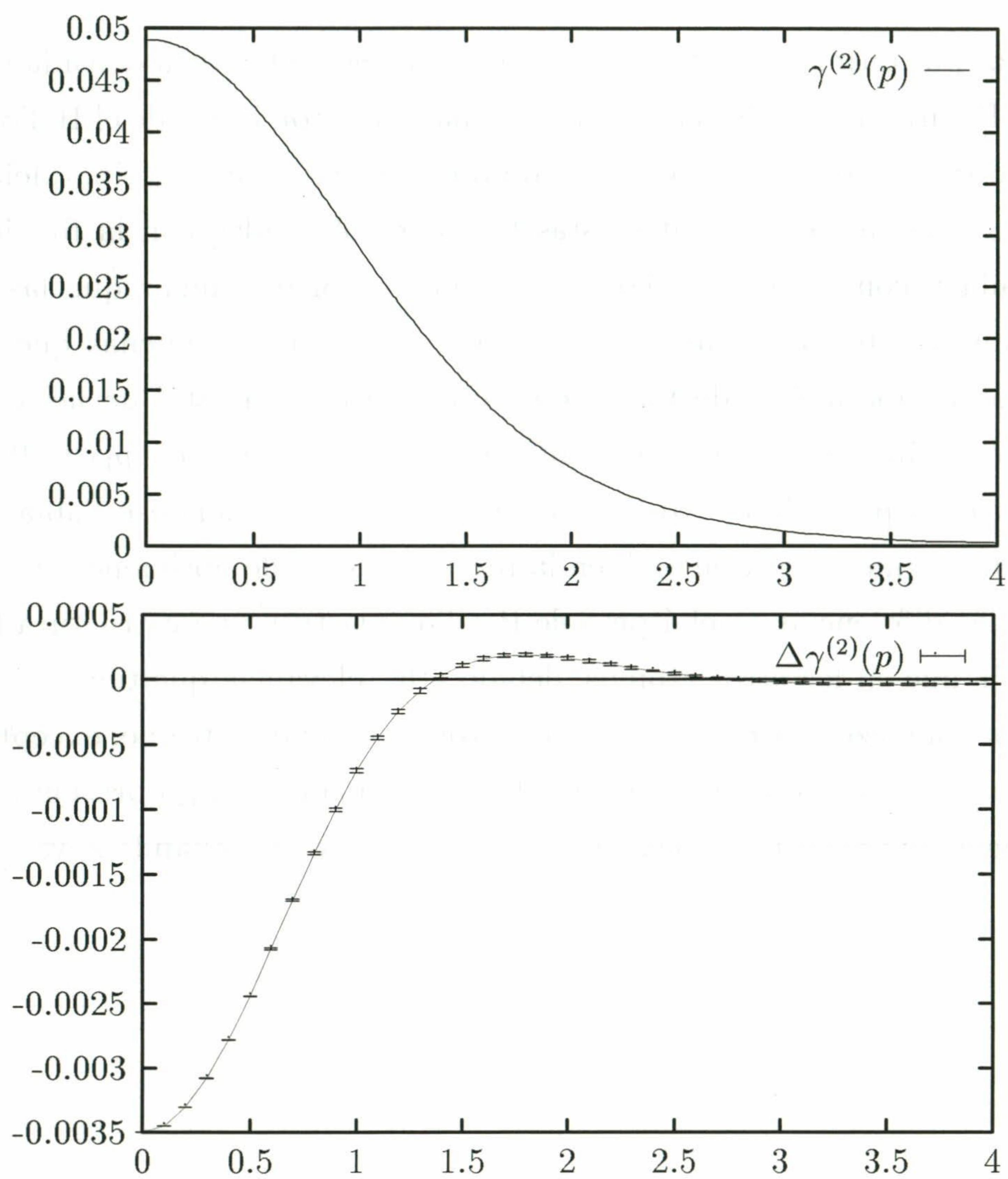


Figura 4.25: Densidad a dos cuerpos, $\gamma^{(2)}(p_{12})$, sus componentes paralela y anti-paralela y sus diferencias con respecto a los resultados Hartree-Fock para el átomo de Helio.

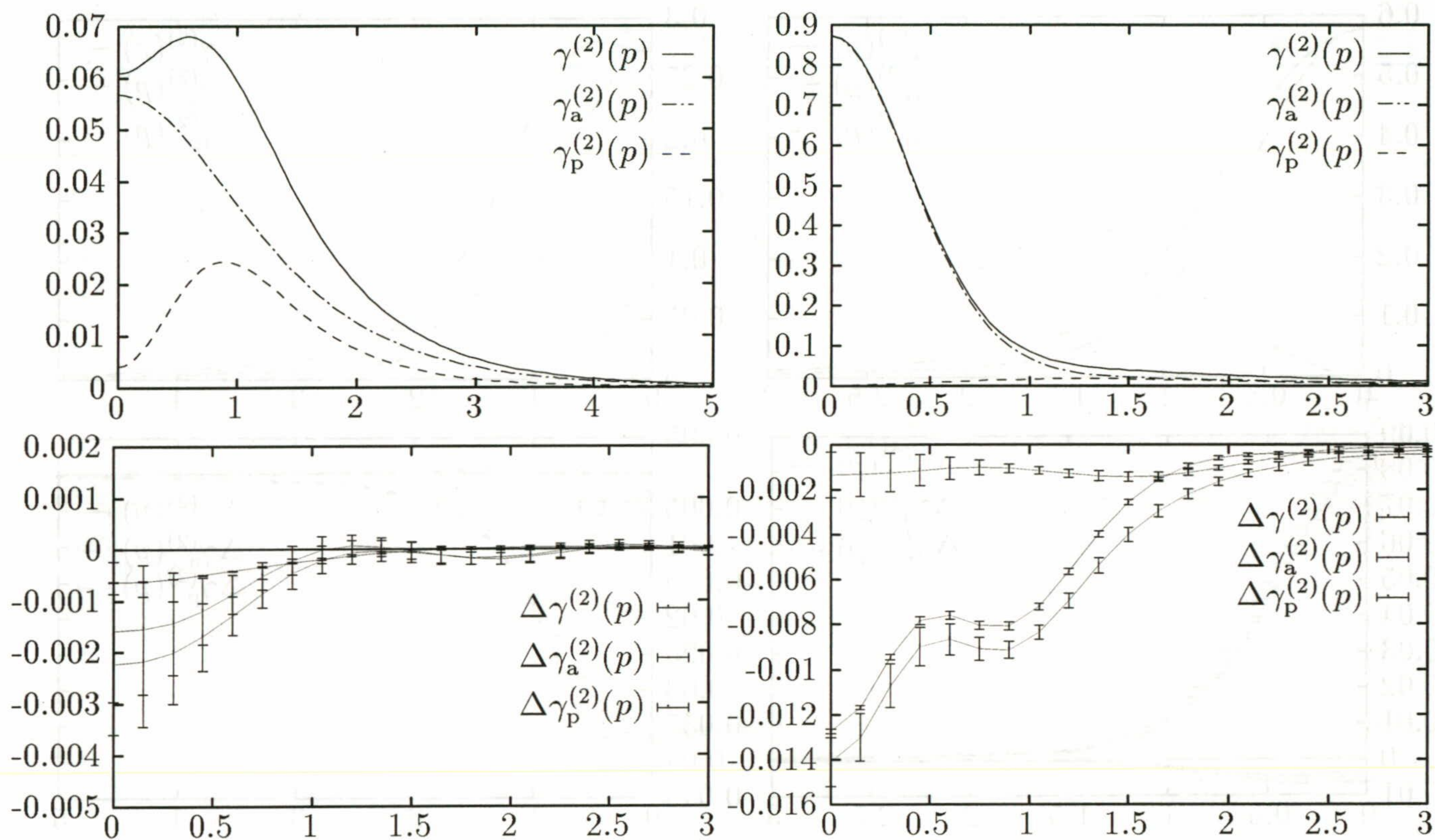


Figura 4.26: Densidad a dos cuerpos, $\gamma^{(2)}(p_{12})$, sus componentes paralela y anti-paralela y sus diferencias con respecto a los resultados Hartree-Fock para los átomos de Litio y Berilio.

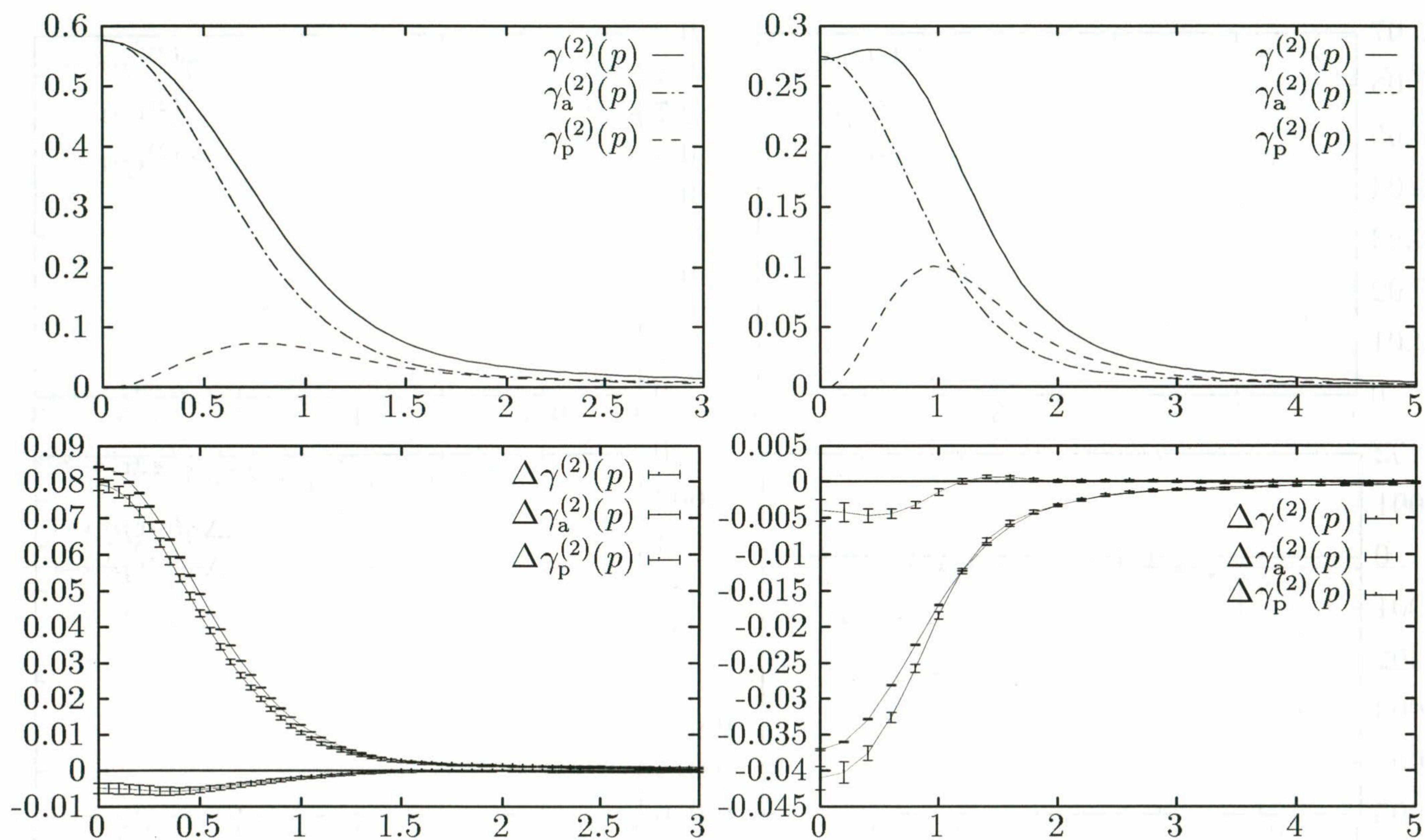


Figura 4.27: Lo mismo que en la Figura anterior para los átomos de Boro y Carbono.

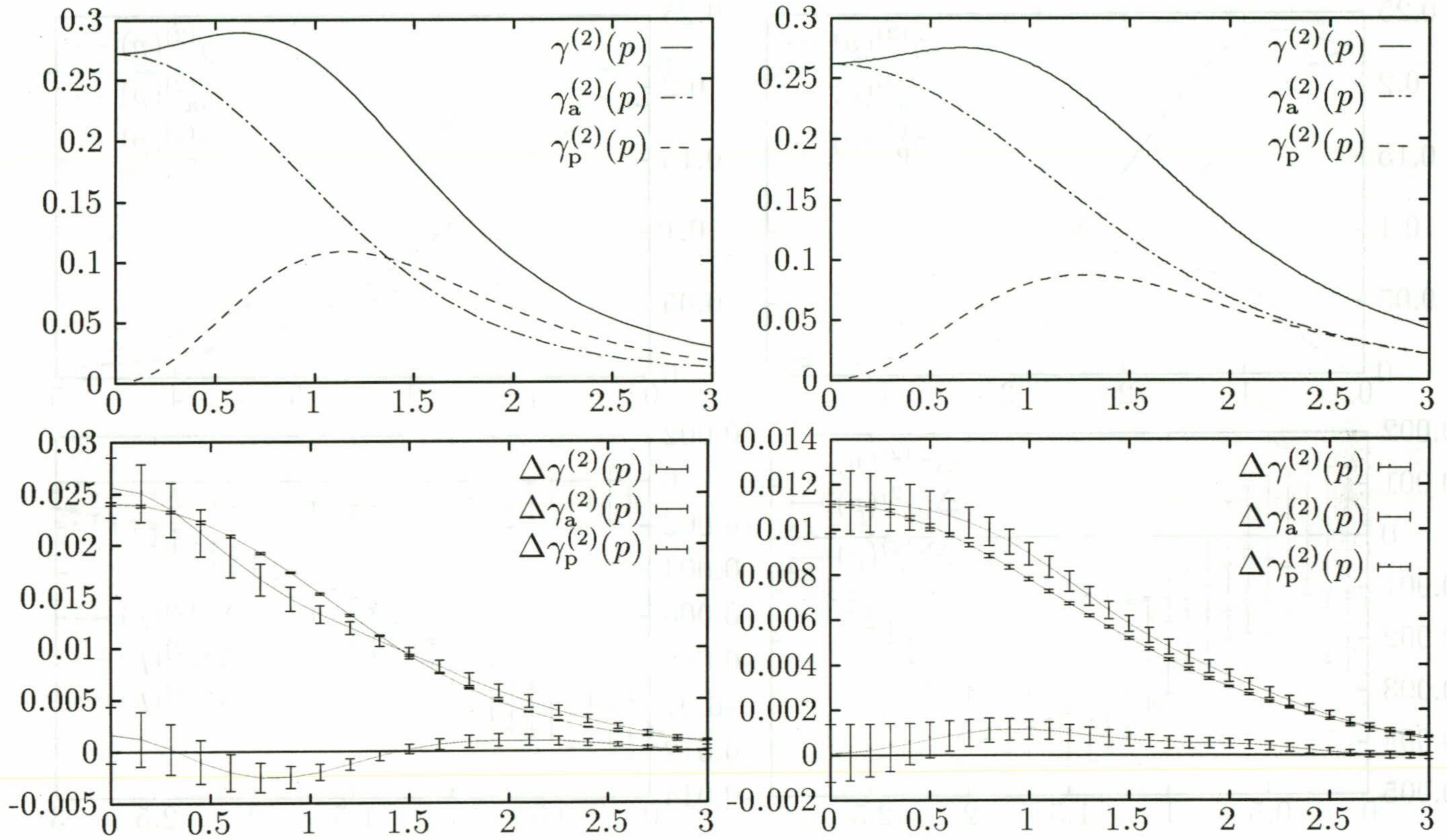


Figura 4.28: Lo mismo que en la Figura anterior para los átomos de Nitrógeno y Oxígeno.

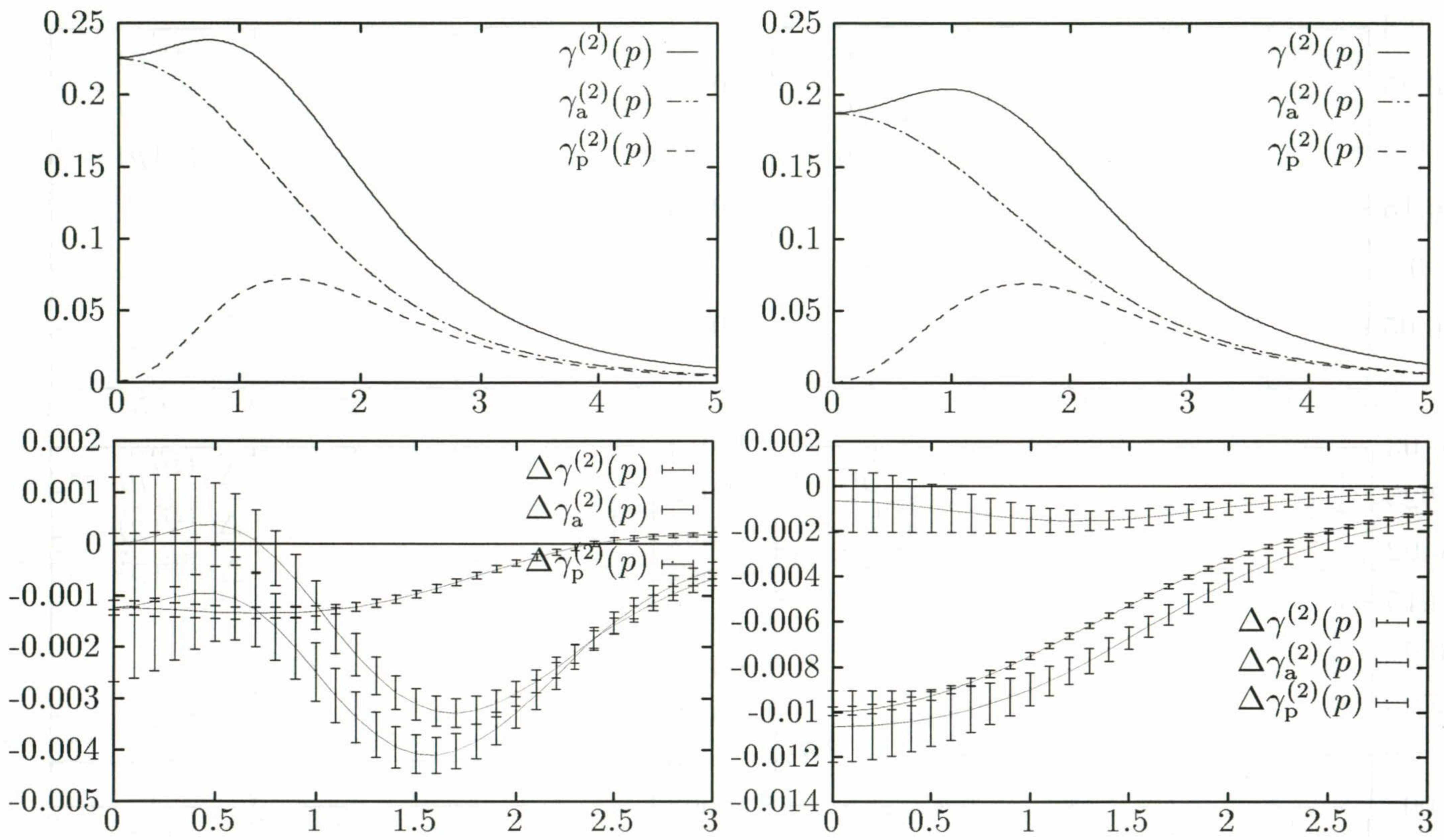


Figura 4.29: Lo mismo que en la Figura anterior para los átomos de Fluor y Neón.

CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de los átomos de las capas K, L y M con funciones de onda explícitamente correlacionadas y utilizando técnicas estadísticas tipo Monte Carlo para la determinación de diferentes magnitudes atómicas. La valoración de los efectos de las correlaciones se ha realizado contrastando con los resultados Hartree-Fock para cada átomo. La función de onda utilizada, salvo casos excepcionales, ha sido factorizada en dos términos; el primero, denominado factor de correlación, es una función simétrica que puede depender de coordenadas electrónicas e interelectrónicas, y el segundo es una función de campo medio que incluye la estadística adecuada y otras propiedades del estado fundamental del átomo, y que en casi todos los casos ha sido tomada como la solución Hartree-Fock.

Además de este estudio general hemos llevado a cabo un estudio previo sobre el átomo de helio utilizando funciones factorizadas sencillas que ha permitido entender algunas peculiaridades de este tipo de descripción e, igualmente, se ha trabajado con una linealización del factor de correlación en los átomos de Litio y Berilio. Estos cálculos se han realizado analíticamente y han permitido comprobar la precisión de los métodos Monte Carlo con funciones explícitamente correlacionadas.

Se ha realizado un test detallado de la eficacia de los métodos Monte Carlo para la determinación de las densidades, objetivo principal de este trabajo. Esta comprobación se ha realizado sobre el átomo de Neón en aproximación Hartree-Fock, ya que en este caso es posible construir analíticamente las densidades a un cuerpo en los espacios

de posiciones y momentos. Este test ha permitido concluir lo siguiente:

1. La energía y las densidades a uno y dos cuerpos en el espacio de posiciones, así como los momentos radiales de las mismas, pueden obtenerse con gran precisión, excepto en el caso de los momentos de orden -2 , aunque en estos casos el error no supera el 1%.
2. Se han propuesto dos alternativas para la obtención de las densidades a uno y dos cuerpos en el espacio de momentos. Una de ellas parte de la expresión analítica de dichas densidades en este espacio, mientras que la otra se basa en la función de onda en el espacio de posiciones. Los resultados obtenidos con esta segunda opción se comparan adecuadamente con los obtenidos tanto analíticamente como con los resultados Monte Carlo obtenidos con la primera opción.
3. Se ha utilizado el comportamiento asintótico de estas densidades y un ajuste de mínimos cuadrados para calcular adecuadamente los momentos radiales de las mismas, consiguiéndose, a nivel Hartree-Fock, una notable precisión.
4. Hemos comprobado empíricamente que la desviación estadística es un estimador adecuado de la diferencia entre el resultado Monte Carlo y el analítico, allí donde es posible esta comparación.

El cálculo de la energía de los átomos con funciones de onda correlacionadas ha sido llevado a cabo con el método Monte Carlo Variacional, optimizando la fluctuación de la energía local en vez de la energía total. Se ha contrastado la viabilidad de este procedimiento tanto con funciones tipo Hartree-Fock como con funciones de onda con correlaciones lineales.

La introducción de las correlaciones, dentro del esquema general, se ha realizado siguiendo el formalismo de Schmidt y Moskowitz, lo que ha permitido estudiar el papel de las correlaciones electrón-electrón, electrón-núcleo y electrón-electrón-núcleo en las diferentes magnitudes estudiadas. Con respecto a los resultados obtenidos con funciones

correlacionadas podemos concluir lo siguiente:

5. En el átomo de Helio la consideración consecutiva de estos tipos de correlación permite aproximarse monótonamente a los resultados considerados como exactos para la energía, obteniéndose más de un 99% de la energía de correlación.
6. El átomo de Litio es especialmente complejo como lo muestra el que la introducción de las correlaciones a tres cuerpos en la función de onda, aproximación Ψ_9 , no mejore la energía del sistema, si bien con Ψ_{17} se obtiene más del 97% de la energía de correlación, lo que indica que el desarrollo es convergente.
7. La energía de correlación obtenida para los demás átomos ronda el 80% de la exacta cuando se incluyen las correlaciones a tres cuerpos, excepto en los átomos de Berilio, Boro y Carbono donde es menor ya que juega un papel importante la denominada cuasi-degeneración 2s-2p.
8. Los resultados obtenidos con las funciones Ψ_9 y Ψ_{17} se van aproximando cuando Z aumenta, de modo que para el Neón ya no hay diferencias apreciables entre las energías proporcionadas por ambas. Para átomos entre el Sodio y el Argon la función de onda Ψ_{17} no mejora los resultados proporcionados por Ψ_9 .
9. La consideración de la mezcla de configuraciones en los átomos de Berilio, Boro y Carbono permite obtener hasta un 80% de la energía de correlación de estos átomos, porcentaje similar a la precisión obtenida en los otros átomos.
10. La variación de los coeficientes lineales de la función de onda modelo permite mejorar la energía en los átomos de Litio y Berilio de forma apreciable aunque, sin embargo, lo más significativo es la mejora que se produce en la descripción de la distribución de electrones con respecto al núcleo. En el átomo de Berilio esto se produce cuando se consideran simultáneamente la mezcla de configuraciones y la variación de la función de campo medio.



Con respecto a las densidades podemos decir que los resultados obtenidos con las distintas funciones de onda utilizadas convergen a las densidades obtenidas en cálculos en interacción de configuraciones, tanto para las densidades en el espacio de posiciones como para la densidad a un cuerpo en el espacio de momentos. Para la densidad a dos cuerpos en este espacio no disponemos prácticamente de resultados con los que comparar. Resultados más concretos son los siguientes:

11. La función de onda Ψ_4 , que solo incluye correlaciones electrón-electrón, es totalmente inadecuada para dar cuenta de la distribución de los electrones en el átomo ya que no da cuenta de la reestructuración de los orbitales atómicos en presencia de las correlaciones.
12. La función de onda Ψ_7 , que incluye correlaciones electrón-electrón y electrón-núcleo, contrae en exceso a los electrones cerca del núcleo, disminuyendo la densidad a grandes distancias. Esta aproximación parece adecuada solo para los átomos ligeros Helio, Litio y Berilio.
13. La inclusión de las correlaciones a tres cuerpos modifican las densidades espaciales en el sentido correcto, tomando como referencia los cálculos en interacción de configuraciones. Esta modificación es excesiva en los átomos más ligeros, a excepción del Helio.
14. Las densidades para átomos con $Z \geq 11$ no se reproducen con la misma precisión que para átomos ligeros, lo que parece indicar la necesidad de generalizar las funciones de correlación aquí utilizadas para abordar la descripción de estos átomos.
15. La densidad espacial a un cuerpo obtenida cuando se tiene en cuenta la cuasi-degeneración $2s-2p$ se aproxima a la considerada como exacta para los átomos de Boro y Carbono, pero sigue siendo bastante diferente en el caso del Berilio.
16. La densidad a un cuerpo en el espacio de posiciones para el átomo de Litio se reproduce adecuadamente cuando se varía la función de onda de campo medio.

Lo mismo ocurre con el átomo de Berilio cuando se considera simultáneamente con la mezcla de configuraciones.

17. La densidad a dos cuerpos en el espacio de posiciones presenta el llamado hueco de Coulomb debido a las correlaciones electrónicas. Dicho hueco es particularmente estrecho para el Litio y el Berilio, aumentando posteriormente su importancia.
18. La función de onda Ψ_7 subestima dicho hueco, mientras que las funciones de onda que incluyen correlaciones a tres cuerpos tienden a aproximar esta densidad a dos cuerpos a la exacta, estando, en general, bastante bien reproducida con dichas funciones.
19. Para los átomos de Litio y Berilio es necesario trabajar con una función de onda de campo medio variable, y con los átomos de Berilio, Boro y Carbono con mezcla de configuraciones, para obtener una densidad similar a la considerada como exacta.
20. Las mejores funciones de onda obtenidas en este trabajo permiten obtener adecuadamente la densidad a un cuerpo en el espacio de momentos, excepto en el caso del átomo de Litio donde de nuevo es la función Ψ_7 la que, en media, mejor reproduce dicha densidad. En el átomo de Berilio es de nuevo necesario considerar simultáneamente la mezcla de configuraciones y la variación de la función de onda modelo para reproducir esta densidad, especialmente para bajos momentos de la variable. Finalmente, en el Neón, las funciones de onda Ψ_9 y Ψ_{17} proporcionan resultados similares aunque un poco mejores en el caso de ésta última.
21. Se ha obtenido la densidad a dos cuerpos en el espacio de momentos con funciones de onda Hartree-Fock y también con funciones correlacionadas, y se han calculado también los momentos interelectrónicos. Los valores obtenidos a nivel Hartree-Fock haciendo uso del supuesto comportamiento asintótico de esta densidad coinciden con los obtenidos con otros métodos, y los obtenidos con funciones correlacionadas también son similares a los obtenidos previamente para los

átomos de Litio y Berilio. Para los demás átomos no se dispone de datos con los que comparar.

22. Las diferencias entre los cálculos correlacionados y Hartree–Fock no muestran un comportamiento único. Así, la densidad correlacionada para pequeños valores de p_{12} es menor que la HF para los átomos de Helio, Litio y Berilio, mientras que se hace mayor para los átomos de la capa 2p hasta el Fluor, en el que son prácticamente iguales, y, de nuevo, menor para el Neón.

Apéndice A

Energía cinética local

Se muestran aquí las diferentes derivadas que aparecen en la evaluación de la energía cinética local dada por la ecuación (3.23). Empezaremos con el problema del cálculo de las derivadas del determinante de Slater para luego completar con las derivadas de la función de correlación.

A.1 Derivadas de la función modelo

Las derivadas que hay que calcular son $\frac{\nabla_i^2 \Phi}{\Phi}$ y $\frac{\vec{\nabla}_i \Phi}{\Phi}$. Desarrollando el determinante por la fila correspondiente a la coordenada i -ésima, queda

$$\frac{\nabla_i^2 \Phi}{\Phi} = \sum_{\alpha} \bar{C}_{i\alpha} \nabla_i^2 \phi_{\alpha}(\vec{r}_i) \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\vec{\nabla}_i \Phi}{\Phi} = \sum_{\alpha} \bar{C}_{i\alpha} \vec{\nabla}_i \phi_{\alpha}(\vec{r}_i) \quad (\text{A.2})$$

donde la suma se extiende sobre todos los estados monoparticulares ocupados en la función modelo y $\bar{C}_{i\alpha}$ son los cofactores normalizados.

Las funciones monoparticulares en onda s son de la forma

$$\phi_{n00}(\vec{r}) = \phi_{n0}(r) \quad (\text{A.3})$$

y en onda p son los dados por las ecuaciones (3.16)

Laplaciano

Cada una de las funciones monoparticulares en coordenadas cartesianas es combinación lineal de armónicos esféricos con el mismo valor de l , por lo que el operador laplaciano actúa sobre cualquiera de ellos en la forma

$$\nabla^2 \phi_\alpha(\vec{r}) = \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \phi_{nl}(r) \quad (\text{A.4})$$

Gradiente

Para los orbitales de tipo s , el gradiente viene dado por

$$\vec{\nabla} \phi_{n00}(\vec{r}) = \frac{\vec{r}}{r} \frac{d}{dr} \phi_{n0}(r) \quad (\text{A.5})$$

y para los de tipo p , por

$$\vec{\nabla} \phi_{n1i}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^3 A_{ij} \hat{e}_j \quad (\text{A.6})$$

donde $i, j = x, y, z$ son las coordenadas cartesianas, \hat{e}_i son los versores en las direcciones de los ejes x, y, z , y

$$A_{ij} = A \frac{i}{r} \frac{j}{r} + \frac{\phi_{n1}(r)}{r} \delta_{ij} \quad (\text{A.7})$$

$$A = \frac{d}{dr} \phi_{n1}(r) - \frac{\phi_{n1}(r)}{r} \quad (\text{A.8})$$

A.2 Derivadas del factor de correlación

El factor de correlación viene dada por las ecuaciones (2.9)–(2.10). Para calcular la ECL hemos de calcular sus derivadas logarítmicas dadas por las ecuaciones (3.23) y (3.24).

Laplaciano

$$\nabla_i^2 \ln F = \nabla_i^2 \sum_{k < j} U_{kj} = \sum_{j \neq i} \nabla_i^2 U_{ij} \quad (\text{A.9})$$

y el laplaciano de cada función U viene dado por

$$\nabla_i^2 U(r_i, r_j, r_{ij}) = \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{r_i^2 - r_j^2 + r_{ij}^2}{r_i r_{ij}} \right) U(r_i, r_j, r_{ij}) \quad (\text{A.10})$$

Con la parametrización dada por la ecuación (2.10) para estas funciones, nos queda

$$\nabla_i^2 U(r_i, r_j, r_{ij}) = D_1 + D_2 + D_{12} \quad (\text{A.11})$$

donde

$$\begin{aligned} D_1 &= \left(\frac{1}{r_i(1 + b r_i)} \right)^2 \sum_{k=1}^N c_k (m_k(m_k + 1) \bar{r}_i^{m_k} \bar{r}_j^{n_k} + n_k(n_k + 1) \bar{r}_i^{n_k} \bar{r}_i^{m_k}) \bar{r}_{ij}^{o_k} \\ D_2 &= \left(\frac{1}{r_{ij}(1 + d r_{ij})} \right)^2 \sum_{k=1}^N c_k (\bar{r}_i^{m_k} \bar{r}_j^{n_k} + \bar{r}_i^{n_k} \bar{r}_i^{m_k}) o_k(o_k + 1) \bar{r}_{ij}^{o_k} \\ D_{12} &= \frac{r_i^2 - r_j^2 + r_{ij}^2}{r_i r_{ij}} \frac{1}{r_i(1 + b r_i)} \frac{1}{r_{ij}(1 + d r_{ij})} \sum_{k=1}^N c_k (m_k \bar{r}_i^{m_k} \bar{r}_j^{n_k} + n_k \bar{r}_i^{n_k} \bar{r}_i^{m_k}) o_k \bar{r}_{ij}^{o_k} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Gradiente

Al igual que en el caso anterior, tenemos que

$$\vec{\nabla}_i \ln F = \vec{\nabla}_i \sum_{k < j} U_{kj} = \sum_{j \neq i} \vec{\nabla}_i U_{ij} \quad (\text{A.13})$$

con

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}_i U(r_i, r_j, r_{ij}) &= \left(\frac{\vec{r}_i}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \right) U(r_i, r_j, r_{ij}) \\
&= \frac{\vec{r}_i}{r_i} \frac{1}{r_i(1+b r_i)} \sum_{k=1}^N c_k (m_k \bar{r}_i^{m_k} \bar{r}_j^{n_k} + n_k \bar{r}_i^{n_k} \bar{r}_i^{m_k}) \bar{r}_{ij}^{o_k} \\
&+ \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{1}{r_{ij}(1+d r_{ij})} \sum_{k=1}^N c_k (\bar{r}_i^{m_k} \bar{r}_j^{n_k} + \bar{r}_i^{n_k} \bar{r}_i^{m_k}) o_k \bar{r}_{ij}^{o_k} \quad (\text{A.14})
\end{aligned}$$

Apéndice B

Derivadas de la fluctuación de la energía local

Con objeto de poder llevar a cabo el proceso de búsqueda de la función de onda óptima basado en la minimización de la fluctuación de la energía local, es necesario obtener las derivadas de diferentes funciones relacionadas con la función de onda prueba. En concreto, hay de calcular las derivadas del funcional definido mediante la ecuación (3.27) con respecto de los parámetros libres de la función de onda prueba. En primer lugar expresaremos las derivadas de ΔH en términos de las correspondientes de la energía cinética local. Después calcularemos estas derivadas considerando inicialmente como parámetros libres los del factor de correlación únicamente, seguidamente analizaremos el caso en que tenemos una función modelo que es combinación de configuraciones y como se optimiza el parámetro de mezcla en ese caso. Finalmente damos las expresiones de las derivadas respecto de los parámetros del desarrollo de los orbitales monoparticulares para los átomos de Litio y Berilio.

Un cálculo directo muestra que las derivadas de ΔH pueden escribirse en términos de las derivadas de la energía local respecto de los parámetros libres según la siguiente expresión

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \Delta H_{(\text{ref})}(\tau) = 2 \sum_{s=1}^M \frac{H\Psi(X_s)}{\Psi(X_s)} \frac{\partial}{\partial c_k} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} - 2E_{\text{ref}} \sum_{s=1}^M \frac{\partial}{\partial c_k} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} \quad (\text{B.1})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial c_k \partial c_l} \Delta H_{(\text{ref})}(\tau) &= 2 \sum_{s=1}^M \left\{ \frac{\partial}{\partial c_k} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} \frac{\partial}{\partial c_l} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} + \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} \frac{\partial^2}{\partial c_k \partial c_l} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} \right\} \\ &- 2E_{\text{ref}} \sum_{s=1}^M \frac{\partial^2}{\partial c_k \partial c_l} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Si se usa como funcional para la varianza el definido en la ecuación (3.25), hemos de derivar también la energía media, resultando

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \Delta H(\tau) = 2 \sum_{s=1}^M \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(X\tau_s)} \frac{\partial}{\partial c_k} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} - 2E(\tau) \sum_{s=1}^M \frac{\partial}{\partial c_k} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial c_k \partial c_l} \Delta H(\tau) &= 2 \sum_{s=1}^M \left\{ \frac{\partial}{\partial c_k} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} \frac{\partial}{\partial c_l} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} + \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} \frac{\partial^2}{\partial c_k \partial c_l} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} \right\} \\ &- 2E(X) \sum_{s=1}^M \frac{\partial^2}{\partial c_k \partial c_l} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} - 2 \sum_{s=1}^M \frac{\partial}{\partial c_k} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} \sum_{s=1}^M \frac{\partial}{\partial c_l} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

B.1 Derivadas de la ECL respecto del factor de correlación

Calculemos ahora la forma de la derivada de la energía local en un punto de la configuración con respecto de los parámetros variacionales.

$$D_k = \frac{\partial}{\partial c_k} \frac{H\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} = \frac{\partial}{\partial c_k} \frac{T\Psi(\tau_s)}{\Psi(\tau_s)} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_{i=1}^N \left\{ \nabla_i^2 \ln \Psi + (\vec{\nabla}_i \ln \Psi)^2 \right\} \quad (\text{B.5})$$

En la última igualdad no hemos escrito la dependencia en el punto del espacio de configuración, τ_s , en el que se evalúa la derivada. Como se observa, la derivada de la energía local con respecto a los parámetros c_k solo depende de la energía cinética local. La razón de expresar las derivadas en términos de derivadas logarítmicas se encuentra

en la forma del factor correlación, ecuación (2.9), de forma que la ECL es lineal en los parámetros variacionales. Si elaboramos un poco más la expresión anterior, nos queda

$$D_k = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial}{\partial c_k} \nabla_i^2 \ln F + 2(\vec{\nabla}_i \ln \Psi) \cdot \frac{\partial}{\partial c_k} \vec{\nabla}_i \ln F \right] \quad (\text{B.6})$$

donde hemos tenido en cuenta que la función modelo no depende de los parámetros variacionales.

Usando las expresiones (2.9) y (2.10), y separando la dependencia de U_{ij} en c_k de la forma

$$U_{ij} = \sum_{k=1}^{N_c} c_k u_k(r_i, r_j, r_{ij}) \quad (\text{B.7})$$

donde las funciones $u_k(r_i, r_j, r_{ij})$ vienen dadas por

$$u_k(r_i, r_j, r_{ij}) = (\bar{r}_i^{m_k} \bar{r}_j^{n_k} + \bar{r}_i^{n_k} \bar{r}_j^{m_k}) \bar{r}_{ij}^{o_k} \quad (\text{B.8})$$

se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \nabla_i^2 \ln F = \sum_{j \neq i} \nabla_i^2 u_k(r_i, r_j, r_{ij}) \equiv d_{i,k} \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \vec{\nabla}_i \ln F = \sum_{j \neq i} \vec{\nabla}_i u_k(r_i, r_j, r_{ij}) \equiv \vec{G}_{i,k} \quad (\text{B.10})$$

que permite escribir de forma compacta D_k

$$D_k = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \{d_{i,k} + 2(\vec{\nabla}_i \ln \Psi) \cdot \vec{G}_{i,k}\}, \quad k = 1, \dots, N_c \quad (\text{B.11})$$

La derivada segunda se expresa como

$$D_{kl} = \frac{\partial^2}{\partial c_k \partial c_l} \frac{H\Psi}{\Psi} \quad (\text{B.12})$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial c_l} \sum_{i=1}^N \{d_{i,k} + 2(\vec{\nabla}_i \ln \Psi) \cdot \vec{G}_{i,k}\} \quad (\text{B.13})$$

donde la única dependencia en los parámetros aparece dentro del término $\vec{\nabla}_i \ln \Psi$ en la parte de correlación, de forma que nos queda

$$D_{kl} = - \sum_{i=1}^N \{ \vec{G}_{i,k} \cdot \vec{G}_{i,l} \} \quad (\text{B.14})$$

Las expresiones necesarias para evaluar $d_{i,k}$ y $\vec{G}_{i,k}$ se encuentran en el Apéndice A.

B.2 Derivadas de la ECL respecto del parámetro de mezcla

Cuando la función de onda es de la forma

$$\Psi = F \Phi = F (\Phi_1 + \lambda \Phi_2) \quad (\text{B.15})$$

consideraremos al parámetro de mezcla como parámetro variacional. Para determinar su valor óptimo se minimizará la varianza de la energía local mediante el método de Newton, por lo que es necesario calcular las derivadas de la energía cinética local con respecto a λ

$$D_\lambda = \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{T\Psi}{\Psi}, \quad D_{\lambda\lambda} = \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} \frac{T\Psi}{\Psi} \quad (\text{B.16})$$

siendo T el operador energía cinética. Con la función de onda prueba dada por la ecuación (B.15) se tiene que

$$\begin{aligned} D_\lambda &= \frac{\Phi_2}{\Phi} \left(\frac{T(F\Phi_2)}{F\Phi_2} - \frac{T(F\Psi)}{F\Psi} \right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\Phi_2}{\Phi} \left(\frac{\Phi_1}{\Phi} I_1 + \left(\lambda \frac{\Phi_2}{\Phi} - 1 \right) I_2 \right) \\ D_{\lambda\lambda} &= -2 \frac{\Phi_2}{\Phi} D_\lambda \end{aligned}$$

donde

$$I_k = \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2 \Phi_k}{\Phi_k} + 2 \frac{\vec{\nabla}_i \Phi_k}{\Phi_k} \cdot \vec{\nabla}_i \ln F, \quad k = 1, 2 \quad (\text{B.17})$$

Finalmente, para la construcción de la matriz hessiana, es necesario calcular las derivadas cruzadas

$$D_{\lambda k} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{\partial}{\partial c_k} \frac{T\Psi}{\Psi} \quad (\text{B.18})$$

donde $\{c_k\}$ son los parámetros libres de la función de correlación F . Derivando primero con respecto de éstos se tiene que

$$\begin{aligned} D_{\lambda k} &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left\{ \sum_{i=1}^N \{d_{i,k} + 2(\vec{\nabla}_i \ln \Psi) \cdot \vec{G}_{i,k}\} \right\} \\ &= -\left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial \lambda} (\vec{\nabla}_i \ln \Psi) \cdot \vec{G}_{i,k} \right\} = \frac{\Phi_2}{\Phi} \left\{ \sum_{i=1}^N \vec{L}_i \cdot \vec{G}_{i,k} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

siendo

$$\vec{L}_i = \frac{\vec{\nabla}_i \Phi}{\Phi} - \frac{\vec{\nabla}_i \Phi_2}{\Phi_2} \quad (\text{B.20})$$

y donde $d_{i,k}$ y $\vec{G}_{i,k}$ han sido ya definidos.

B.3 Derivadas de la ECL respecto de los parámetros del determinante

Nos preocupamos ahora de calcular las derivadas de la función de onda prueba respecto de los coeficientes del desarrollo de los orbitales monoparticulares que forman el (o los) determinante(s) de Slater con que se construye la función de onda prueba

$$\Psi = F \Phi \quad (\text{B.21})$$

Donde Φ es, en general, una combinación lineal de determinantes de Slater. La parte radial de los orbitales, $\phi_m(r)$ los desarrollamos

$$\phi_m(r) = \sum_{\mu=1}^{M_m} C_{m,\mu} \phi_m^\mu(r) \quad (\text{B.22})$$

con $\phi_m^\mu(r) = e^{-\alpha(m,\mu)r} r^{n_\mu}$.

Como trabajamos únicamente con el Litio y el Berilio $m = 1, 2$ y $M_1 = M_2 = M$, así que tenemos $2M$ parámetros libres, que son los coeficientes $C_{m,\mu}$ del desarrollo anterior

Las derivadas primeras de T_L respecto a los parámetros libres $C_{m,\mu}$ se pueden expresar de la siguiente forma

$$\frac{\partial T_L}{\partial C_{m,\mu}} = \frac{\partial^2 T_L}{\partial C_{m,\mu} \partial C_{n,\nu}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N L(m, \mu; i) + 2\vec{G}(m, \mu; i) \cdot \vec{\nabla}_i \ln F \quad (\text{B.23})$$

donde el índice i suma al número de electrones del átomo.

Tenemos tres posibilidades para las derivadas segundas que son las recogidas en las siguientes expresiones

$$\frac{\partial^2 T_L}{\partial C_{m,\mu} \partial C_{n,\nu}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N L(m, \mu, n, \nu; i) + 2\vec{G}(m, \mu, n, \nu; i) \cdot \vec{\nabla}_i \ln F \quad (\text{B.24})$$

$$\frac{\partial^2 T_L}{\partial C_{m,\mu} \partial \lambda} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N L_\lambda(m, \mu; i) + 2\vec{G}_\lambda(m, \mu; i) \cdot \vec{\nabla}_i \ln F \quad (\text{B.25})$$

$$\frac{\partial^2 T_L}{\partial C_{m,\mu} \partial c_k} = -\sum_{i=1}^N \vec{G}(m, \mu; i) \cdot \vec{G}_{i,k} \quad (\text{B.26})$$

Donde los coeficientes c_k son los parámetros libres que aparecen en el factor de correlación (2.10) y λ es el parámetro de mezcla de los determinantes

$$\Phi = \Phi_1 + \lambda \Phi_2 \quad (\text{B.27})$$

Además hemos definido las siguientes cantidades

$$L(m, \mu; i) = \frac{\partial}{\partial C_{m, \mu}} \left(\frac{\nabla_i^2 \Phi}{\Phi} \right) \quad (\text{B.28})$$

$$\vec{G}(m, \mu; i) = \frac{\partial}{\partial C_{m, \mu}} \left(\frac{\vec{\nabla}_i \Phi}{\Phi} \right) \quad (\text{B.29})$$

$$L(m, \mu, n, \nu; i) = \frac{\partial^2}{\partial C_{m, \mu} C_{n, \nu}} \left(\frac{\nabla_i^2 \Phi}{\Phi} \right) \quad (\text{B.30})$$

$$\vec{G}(m, \mu, n, \nu; i) = \frac{\partial^2}{\partial C_{m, \mu} C_{n, \nu}} \left(\frac{\vec{\nabla}_i \Phi}{\Phi} \right) \quad (\text{B.31})$$

$$L_\lambda(m, \mu; i) = \frac{\partial^2}{\partial C_{m, \mu} \partial \lambda} \left(\frac{\nabla_i^2 \Phi}{\Phi} \right) \quad (\text{B.32})$$

$$\vec{G}_\lambda(m, \mu; i) = \frac{\partial^2}{\partial C_{m, \mu} \partial \lambda} \left(\frac{\vec{\nabla}_i \Phi}{\Phi} \right) \quad (\text{B.33})$$

El cálculo lo llevamos a cabo usando siguientes igualdades

$$L(m, \mu; i) = \frac{1}{\Phi} \left\{ \nabla_i^2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial C_{m, \mu}} \right) - \frac{\nabla_i^2 \Phi}{\Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial C_{m, \mu}} \right\} \quad (\text{B.34})$$

$$\vec{G}(m, \mu; i) = \frac{1}{\Phi} \left\{ \vec{\nabla}_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial C_{m, \mu}} \right) - \frac{\vec{\nabla}_i \Phi}{\Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial C_{m, \mu}} \right\} \quad (\text{B.35})$$

$$\begin{aligned} L(m, \mu, n, \nu; i) &= \frac{1}{\Phi} \left\{ \nabla_i^2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial C_{m, \mu} C_{n, \nu}} \right) - \frac{\nabla_i^2 \Phi}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial C_{m, \mu} C_{n, \nu}} \right. \\ &\quad \left. - L(m, \mu; i) \frac{\partial \Phi}{\partial C_{n, \nu}} - L(n, \nu; i) \frac{\partial \Phi}{\partial C_{m, \mu}} \right\} \quad (\text{B.36}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{G}(m, \mu, n, \nu; i) &= \frac{1}{\Phi} \left\{ \vec{\nabla}_i \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial C_{m, \mu} C_{n, \nu}} \right) - \frac{\vec{\nabla}_i \Phi}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial C_{m, \mu} C_{n, \nu}} \right. \\ &\quad \left. - \vec{G}(m, \mu; i) \frac{\partial \Phi}{\partial C_{n, \nu}} - \vec{G}(n, \nu; i) \frac{\partial \Phi}{\partial C_{m, \mu}} \right\} \quad (\text{B.37}) \end{aligned}$$

$$L_\lambda(m, \mu; i) = \frac{1}{\Phi} \left\{ \nabla_i^2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial C_{m, \mu} \partial \lambda} \right) - L(m, \mu; i) \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \right\}$$

$$- \frac{\partial \Phi}{\partial C_{m,\mu}} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\nabla_i^2 \Phi}{\Phi} \right) - \left(\frac{\nabla_i^2 \Phi}{\Phi} \right) \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial C_{m,\mu} \partial \lambda} \right) \quad (B.38)$$

$$\vec{G}_\lambda(m, \mu; i) = \frac{1}{\Phi} \left\{ \vec{\nabla}_i \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial C_{m,\mu} \partial \lambda} \right) - \vec{G}(m, \mu; i) \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \right. \\ \left. - \frac{\partial \Phi}{\partial C_{m,\mu}} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\vec{\nabla}_i \Phi}{\Phi} \right) - \left(\frac{\vec{\nabla}_i \Phi}{\Phi} \right) \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial C_{m,\mu} \partial \lambda} \right) \right\} \quad (B.39)$$

$$(B.40)$$

Notemos que las derivadas de Φ , su gradiente y laplaciano respecto de paraámetro de mezcla λ han sido previamente discutidas.

Así pues tenemos expresadas todas las cantidades necesarias en función de las derivadas primeras y segundas respecto de los coeficientes C de Φ , su gradiente y su laplaciano. Para hacer el cálculo hemos puesto la expresión explícita de los determinantes y hemos tomado las correspondientes derivadas, de forma que las cantidades básicas anteriores se expresan de forma sencilla (para átomos hasta el berilio) en términos de

$$\frac{\partial \phi_m(r_i)}{\partial C_{m,\mu}} = e^{-\alpha(m,\mu)r_i} r_i^{n_\mu} \equiv \phi_m^\mu(r_i) \quad (B.41)$$

$$\frac{\partial \nabla_i^2 \phi_m(r_i)}{\partial C_{m,\mu}} = \left(\frac{n_\mu(n_\mu + 1)}{r_i^2} - 2 \frac{\alpha(m,\mu)(n_\mu + 1)}{r_i} + \alpha(m,\mu)^2 \right) \phi_m^\mu(r_i) \quad (B.42)$$

$$\frac{\partial \vec{\nabla}_i \phi_m(r_i)}{\partial C_{m,\mu}} = \frac{\vec{r}_i}{r_i} \left(\frac{n_\mu}{r_i} - \alpha(m,\mu) \right) \phi_m^\mu(r_i) \quad (B.43)$$

También aparecen derivadas segundas de los determinantes que involucran un parámetro $C_{m,\mu}$ y el parámetro de mezcla λ . Su cálculo se puede llevar a cabo usando las ecuaciones anteriores una vez hallamos derivado primero en λ , con lo que nos queda en Φ solamente la configuración correspondiente al estado Φ_2 .

Apéndice C

Funciones de onda mezcla de configuraciones

Por tanto, para construir Φ_2 lo único que tenemos que imponer es que tenga momento angular orbital y de espín bien definido, quedandonos libertad para el estado dentro de cada término. Para hacer la elección, vamos a tener en cuenta los dos factores siguientes. El primero es que en este trabajo vamos a calcular energías y en general, valores esperados de operadores que no dependen de terceras componentes magnéticas de la función de onda. El segundo es que los armónicos esféricos, con los que construimos la parte angular de los orbitales monoparticulares, son funciones definidas en el plano complejo, lo que implicaría trabajar con valores complejos dentro del determinante de Slater que conllevaría una ralentización muy significativa del cálculo. Por consiguiente, el criterio a seguir es aprovechar la libertad que nos brinda la degeneración en terceras componentes para trabajar con funciones de onda que sean reales (o imaginarias puras).

C.1 Berilio 1S

En este caso, las configuraciones a mezclar las representamos como $|1s^2 2s^2\rangle$ y $|1s^2 2p^2\rangle$ usando el término 1S del multiplete. La primera configuración, al corresponder a capas completas solo tiene un estado y corresponde a esa simetría. Sin embargo, a la segunda le corresponden los términos [CoOd 80] 3P , 1D y 1S . Para dar esta última simetría, hay tres determinantes que se combinan [CoOd 80] de la forma siguiente

$$|1s^2 2p^2\rangle_{1S} = \frac{1}{\sqrt{3}}(|1s^2; 2, 1, 1, 1/2; 2, 1, -1, -1/2\rangle + |1s^2; 2, 1, -1, 1/2; 2, 1, 1, -1/2\rangle - |1s^2; 2, 1, 0, 1/2; 2, 1, 0, -1/2\rangle) \quad (C.1)$$

donde la notación seguida es $|1s^2; n_i, l_i, m_l, m_s; n_j, l_j, m_l, m_s\rangle$. En la expresión anterior vemos como los espines de los dos electrones que han promocionado son opuestos, tal y como aparecerían en $2s$. Vamos a elaborar un poco más la expresión anterior desarrollando cada uno de los tres determinantes por los menores que contienen los estados p

$$|1s^2 2p^2\rangle_{1S} = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{ij} S_{ij} D^{\alpha, \beta; i, j} \quad (C.2)$$

con

$$S_{ij} = \det(\phi_{1,1/2}(x_i), \phi_{1,-1/2}(x_j)) + \det(\phi_{-1,1/2}(x_i), \phi_{1,1/2}(x_j)) - \det(\phi_{0,1/2}(x_i), \phi_{0,-1/2}(x_j)) \quad (C.3)$$

donde los subíndices de ϕ indican los valores de las terceras componentes magnéticas, m_l y m_s de los orbitales, omitiendo los valores de n y l que siempre valen 2 y 1 respectivamente. $D^{\alpha, \beta; i, j}$ representa el valor del determinante resultante de eliminar del total las filas correspondientes a los orbitales simbolizados por α y β y las columnas a las partículas i -ésima y j -ésima con el signo adecuado. Calculando los determinantes que componen S_{ij} , reagrupando términos y sacando factor común la parte de espín obtenemos

$$S_{ij} = \phi_{2p}(r_i)\phi_{2p}(r_j) \{Y_{11}(\Omega_i)Y_{1-1}(\Omega_j) + Y_{1-1}(\Omega_i)Y_{11}(\Omega_j) - Y_{10}(\Omega_i)Y_{10}(\Omega_j)\} |00\rangle \quad (\text{C.4})$$

donde $Y_{lm}(\Omega)$ es el correspondiente armónico esférico y $|00\rangle$ corresponde al acoplamiento de los espines de los dos electrones a espín total cero (salvo normalización)

$$|00\rangle = \begin{vmatrix} \chi_i^+ & \chi_i^- \\ \chi_j^+ & \chi_j^- \end{vmatrix} \quad (\text{C.5})$$

aún podemos elaborar un poco más la parte correspondiente a las coordenadas angulares en S_{ij} usando la expresión de los armónicos esféricos en coordenadas cartesianas [GaPa 89]

$$Y_{10}(\Omega) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}, \quad Y_{1\pm 1}(\Omega) = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x \pm iy}{r} \quad (\text{C.6})$$

donde i es la unidad imaginaria. Sustituyendo estas expresiones en la anterior obtenemos

$$S_{ij} = -\phi_{2p}(r_i)\phi_{2p}(r_j) \frac{3}{4\pi} \left\{ \frac{x_i x_j}{r_i r_j} + \frac{y_i y_j}{r_i r_j} + \frac{z_i z_j}{r_i r_j} \right\} |00\rangle \quad (\text{C.7})$$

que es real. Finalmente, absorbiendo las constantes en la norma y en el parámetro de mezcla nos queda la siguiente expresión final para la parte sin correlaciones dinámicas de la función de onda prueba para el Berilio

$$\Phi = \Phi_1 + \lambda \Phi_2 \quad (\text{C.8})$$

con

$$\Phi_1 = \begin{vmatrix} \phi_{1s}(r_1) & \phi_{1s}(r_2) & 0 & 0 \\ \phi_{2s}(r_1) & \phi_{2s}(r_2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{1s}(r_3) & \phi_{1s}(r_4) \\ 0 & 0 & \phi_{2s}(r_3) & \phi_{2s}(r_4) \end{vmatrix} \quad (\text{C.9})$$

y

$$\Phi_2 = \Phi_x + \Phi_y + \Phi_z \quad (\text{C.10})$$

siendo

$$\Phi_x = \begin{vmatrix} \phi_{1s}(r_1) & \phi_{1s}(r_2) & 0 & 0 \\ \phi_{2p}(r_1)\frac{x_1}{r_1} & \phi_{2p}(r_2)\frac{x_2}{r_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{1s}(r_3) & \phi_{1s}(r_4) \\ 0 & 0 & \phi_{2p}(r_3)\frac{x_3}{r_3} & \phi_{2p}(r_4)\frac{x_4}{r_4} \end{vmatrix} \quad (\text{C.11})$$

Φ_y (Φ_z) se construye igual cambiando x por y (z).

C.2 Boro 2P

Las configuraciones a mezclar en este caso son $|1s^2 2s^2 2p^1\rangle$ y $|1s^2 2p^3\rangle$ usando el término 2P del multiplete que es el que corresponde al estado fundamental. Al igual que en Berilio, el estado base solo tiene un término que es el correspondiente a esa simetría, pero a diferencia con lo que ahí ocurría, tenemos seis estados teniendo libertad para elegir el que más nos convenga.

En la segunda configuración aparecen tres términos [CoOd 80], a saber 4S , 2D y 2P , tomando este último. Al ser el espín total $1/2$ los tres electrones de capa p no pueden tener sus espines alineados, sino que uno lo tiene contrario a los otros dos, como corresponde a excitar los dos electrones $2s$ (que tienen espines opuestos) a la capa $2p$.

De los seis estados posibles 2P que podemos elegir para construir Φ_2 vamos a tomar aquél con tercera componente de momento angular orbital total cero y tercera componente de espín total $1/2$, es decir

$$|L, S, M_L, M_S\rangle = |1, 1/2, 0, 1/2\rangle \quad (\text{C.12})$$

que construido para la configuración $|1s^2 2p^3\rangle$ viene dado por

$$\begin{aligned} |1s^2 2p^3\rangle_{2P} = & -\frac{1}{\sqrt{2}}(|1s^2; 2, 1, 0, 1/2; 2, 1, -1, -1/2; 2, 1, 1, 1/2\rangle \\ & + |1s^2; 2, 1, 0, 1/2; 2, 1, 1, -1/2; 2, 1, -1, 1/2\rangle) \quad (\text{C.13}) \end{aligned}$$

Procedemos igual que en el átomo anterior, desarrollando en este caso los determinantes por las filas correspondientes a los orbitales con tercera componente de momento angular orbital 1 y -1 , obteniendo las mismas expresiones que en el Berilio salvo por la no aparición en el Boro de los orbitales con tercera componente de momento angular orbital nula que queda dentro de los determinantes adjuntos en el desarrollo. Así pues

$$|1s^2 2p^3\rangle_{2P} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{ij} S_{ij} D^{\alpha, \beta; i, j} \quad (\text{C.14})$$

donde ahora, S_{ij} tiene la siguiente expresión

$$S_{ij} = \det(\phi_{-1, -1/2}(x_i), \phi_{1, 1/2}(x_j)) + \det(\phi_{1, -1/2}(x_i), \phi_{-1, 1/2}(x_j)) \quad (\text{C.15})$$

que se puede reducir a

$$S_{ij} = \phi_{2p}(r_i)\phi_{2p}(r_j) \{Y_{1-1}(\Omega_i)Y_{11}(\Omega_j) + Y_{11}(\Omega_i)Y_{1-1}(\Omega_j)\} |00\rangle \quad (\text{C.16})$$

que en cartesianas es

$$S_{ij} = -\phi_{2p}(r_i)\phi_{2p}(r_j) \frac{3}{4\pi} \left\{ \frac{x_i x_j}{r_i r_j} + \frac{y_i y_j}{r_i r_j} \right\} |00\rangle \quad (\text{C.17})$$

Ahora, si de los seis estados que hay en $|1s^2 2s^2 2p^1\rangle_{2P}$, que corresponde a la configuración del estado base, tomamos áquel con tercera componente del momento angular orbital total nulo, obtengamos la siguiente forma para la función de onda modelo para el estado fundamental del átomo de Boro

$$\Phi = \Phi_1 + \lambda\Phi_2 \quad (\text{C.18})$$

con

$$\Phi_1 = \begin{vmatrix} \phi_{1s}(r_1) & \phi_{1s}(r_2) & \phi_{1s}(r_3) & 0 & 0 \\ \phi_{2s}(r_1) & \phi_{2s}(r_2) & \phi_{2s}(r_2) & 0 & 0 \\ \phi_{2p}(r_1)\frac{z_1}{r_1} & \phi_{2p}(r_2)\frac{z_2}{r_2} & \phi_{2p}(r_3)\frac{z_3}{r_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \phi_{1s}(r_4) & \phi_{1s}(r_5) \\ 0 & 0 & 0 & \phi_{2s}(r_4) & \phi_{2s}(r_5) \end{vmatrix} \quad (\text{C.19})$$

y

$$\Phi_2 = \Phi_x + \Phi_y \quad (\text{C.20})$$

siendo

$$\Phi_x = \begin{vmatrix} \phi_{1s}(r_1) & \phi_{1s}(r_2) & \phi_{1s}(r_3) & 0 & 0 \\ \phi_{2p}(r_1)\frac{x_1}{r_1} & \phi_{2p}(r_2)\frac{x_2}{r_2} & \phi_{2p}(r_3)\frac{x_3}{r_3} & 0 & 0 \\ \phi_{2p}(r_1)\frac{z_1}{r_1} & \phi_{2p}(r_2)\frac{z_2}{r_2} & \phi_{2p}(r_3)\frac{z_3}{r_3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \phi_{1s}(r_4) & \phi_{1s}(r_5) \\ 0 & 0 & 0 & \phi_{2p}(r_4)\frac{x_4}{r_4} & \phi_{2p}(r_5)\frac{x_5}{r_5} \end{vmatrix} \quad (\text{C.21})$$

y Φ_y es se diferencia de ésta en que se construye con la coordenada y en lugar de la x .

C.3 Carbono 3P

Las configuraciones que intervienen aquí son $|1s^2 2s^2 2p^2\rangle$ y $|1s^2 2p^4\rangle$. Ambas presentan los términos [CoOd 80] 1S , 1D y 3P , de manera que hay que manipular los determinantes que aparecen para, dentro del término correspondiente al estado fundamental, 3P , tener funciones de onda que sean reales (o imaginarias puras).

Empezemos por

$$\Phi_1 = |1s^2 2s^2 2p^2\rangle \quad (\text{C.22})$$

Vamos a considerar el estado de máxima componente de espín, que es

$$|1s^2 2s^2; 2, 1, 1, 1/2; 2, 1, -1, 1/2\rangle \quad (\text{C.23})$$

que no es real, pero es un único determinante. Para simplificar su expresión, vamos a restarle a las filas correspondientes al orbital $\phi_{1,1/2}(x_i)$ las correspondientes a $\phi_{-1,1/2}(x_i)$, con esta operación no se modifica el valor del determinante. Además al tener ambos orbitales igual parte radial y de espín, salen factor común, quedando la siguiente combinación de armónicos esféricos

$$Y_{11}(\Omega) - Y_{1-1}(\Omega) = -\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{x}{r} \quad (\text{C.24})$$

Restamos ahora esta fila a la correspondiente a $\phi_{-1,1/2}(x_i)$ que ha permanecido inalterada en el proceso anterior, de forma que tras estas operaciones, el determinante que resulta es

$$\Phi_1 = i K_1 \begin{vmatrix} \phi_{1s}(r_1) & \phi_{1s}(r_2) & \phi_{1s}(r_3) & \phi_{1s}(r_4) & 0 & 0 \\ \phi_{2s}(r_1) & \phi_{2s}(r_2) & \phi_{2s}(r_3) & \phi_{2s}(r_4) & 0 & 0 \\ \phi_{2p}(r_1) \frac{x_1}{r_1} & \phi_{2p}(r_2) \frac{x_2}{r_2} & \phi_{2p}(r_3) \frac{x_3}{r_3} & \phi_{2p}(r_4) \frac{x_4}{r_4} & 0 & 0 \\ \phi_{2p}(r_1) \frac{y_1}{r_1} & \phi_{2p}(r_2) \frac{y_2}{r_2} & \phi_{2p}(r_3) \frac{y_3}{r_3} & \phi_{2p}(r_4) \frac{y_4}{r_4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \phi_{1s}(r_5) & \phi_{1s}(r_6) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \phi_{2s}(r_5) & \phi_{2s}(r_6) \end{vmatrix} \quad (\text{C.25})$$

siendo el valor de la constante K_1

$$K_1 = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{4\pi} \frac{1}{4\pi} \quad (\text{C.26})$$

e i es la unidad imaginaria.

Para construir Φ_2 a partir de $|1s^2 2p^4\rangle_{3P}$ vamos a tomar el estado $M_L = 0$ y $M_S = 1$, el cual solo está constituido por el siguiente determinante

$$|1s^2; 2, 1, 0, 1/2; 2, 1, 0, -1/2; 2, 1, 1, 1/2; 2, 1, -1, 1/2\rangle \quad (\text{C.27})$$

Los orbitales correspondientes a tercera componente de momento angular orbital $+1$ y -1 son los mismos que en Φ_1 , de forma que vamos a operar igual que en ese caso, obteniendo

$$\Phi_2 = i K_2 \begin{vmatrix} \phi_{1s}(r_1) & \phi_{1s}(r_2) & \phi_{1s}(r_3) & \phi_{1s}(r_4) & 0 & 0 \\ \phi_{2p}(r_1) \frac{z_1}{r_1} & \phi_{2p}(r_2) \frac{z_2}{r_2} & \phi_{2p}(r_3) \frac{z_3}{r_3} & \phi_{2p}(r_4) \frac{z_4}{r_4} & 0 & 0 \\ \phi_{2p}(r_1) \frac{x_1}{r_1} & \phi_{2p}(r_2) \frac{x_2}{r_2} & \phi_{2p}(r_3) \frac{x_3}{r_3} & \phi_{2p}(r_4) \frac{x_4}{r_4} & 0 & 0 \\ \phi_{2p}(r_1) \frac{y_1}{r_1} & \phi_{2p}(r_2) \frac{y_2}{r_2} & \phi_{2p}(r_3) \frac{y_3}{r_3} & \phi_{2p}(r_4) \frac{y_4}{r_4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \phi_{1s}(r_5) & \phi_{1s}(r_6) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \phi_{2p}(r_5) \frac{z_5}{r_5} & \phi_{2p}(r_6) \frac{z_6}{r_6} \end{vmatrix} \quad (\text{C.28})$$

siendo el valor de la constante K_2

$$K_2 = \frac{3}{4\pi} \frac{3}{4\pi} \frac{1}{4\pi} \quad (\text{C.29})$$

Bibliografía

- [ABG 95] F. Arias de Saavedra, I. Porrás, E. Buendía and F.J. Gálvez, *Correlated one- and two- electron densities of low-lying S-states in helium-like atoms*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **28**, 3123 (1995).
- [ABG 96] F. Arias de Saavedra, E. Buendía and F.J. Gálvez, *Analytic correlated wave functions in momentum space and related properties of helium like atoms*, Z. Phys. D **38**, 25 (1996).
- [ABG 97] F. Arias de Saavedra, E. Buendía and F.J. Gálvez, *Analytic correlated wave functions in momentum space of excited S-states of helium like ions*, Z. Phys. D **39**, 101 (1997).
- [ABGS 97] F. Arias de Saavedra, E. Buendía, F.J. Gálvez and A Sarsa, *Precise variational calculation of some S-states of Coulomb three-body systems with two identical particles*, Preprint Universidad de Granada (1997).
- [ACAT 92] S. A. Alexander, R. L. Coldwell, G. Aissing and A. J. Thakkar, *Calculating atomic and molecular properties using variational Monte Carlo methods*, Int. J. Quantum Chem. **S 26**, 213, (1992).
- [ACHT 95] S. A. Alexander, R. L. Coldwell, R. E. Hoffmeyer and A. J. Thakkar, *High-energy electron and X-ray scattering from H₂ using Monte Carlo techniques*, Int. J. Quantum Chem. **S 29**, 627, (1995).

- [AlCo 95] S. A. Alexander and R. L. Coldwell, *Calculating atomic properties using variational Monte Carlo*, J. Chem. Phys., **103**, 2572 (1995).
- [AlCo 97] S. A. Alexander and R. L. Coldwell, *Atomic Wave Function Forms*, Int. J. Quantum Chem., **63**, 1001 (1997).
- [BaRe 78] K. E. Banyard and C. E. Reed, *Momentum distribution for two electron systems: electron correlation and the Coulomb hole*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **11**, 2957 (1978).
- [BaYo 87] K. E. Banyard and P K Youngman, *Electron correlation in momentum space for the ground state of Li*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **20**, 5585 (1987).
- [BBBC 92] C.F. Bunge, J.A. Barrientos, A.V. Bunge and J.A. Cogordan, *Hartree-Fock and Roothaan-Hartree-Fock energies for the ground states of He through Xe*, Phys. Rev. **A46**, 3691 (1992).
- [BeSm 70] R. Benesch and V. H. Smith Jr., *Correlation and X-ray Scattering. I. Density Matrix Formulation*, Acta Cryst. **A 26**, 579 (1970).
- [BFBBG 90] R. F. Bishop, M. F. Flynn, M. C. Boscá, E. Buendía and R. Guardiola, *Translationally invariant coupled cluster theory for simple finite systems*, Phys. Rev. **C 42**, 1341 (1990).
- [BGS 97a] E. Buendía, F. J. Gálvez and A. Sarsa, *Hartree-Fock wave functions with a modified GTO basis for atoms*, Int. J. Quantum Chem. **65**, 59 (1997).
- [BGS 97b] E. Buendía, F. J. Gálvez and A. Sarsa, *Factored wave function in atomic helium bound states*, Preprint Universidad de Granada (1997).
- [BJL 95] R. N. Barnett, E. M. Johnson and W. A. Lester, Jr., *Quantum Monte Carlo determination of the lithium $2^2S \rightarrow 2^2P$ oscillator strength: Higher precision*, Phys. Rev. **A 51**, 2049 (1995).

- [BKL 98] G. Büsse, H. Kleindienst and A. Lüchow, *Nonrelativistic Energies for the Be Atom: Double-Linked Hylleraas-CI Calculation*, Int. J. Quantum Chem. **66**, 241 (1998).
- [BoHa 69a] S. F. Boys and N. C. Handy, *The determination of energies and wavefunctions with full electronic correlation*, Proc. R. Soc. London Ser. A **310**, 43, (1969).
- [BoHa 69b] S. F. Boys and N. C. Handy, *A calculation for the energies and wave functions for states of neon with full electronic correlation accuracy*, Proc. R. Soc. London Ser. A **310**, 63, (1969).
- [BRL 85] R. N. Barnett, P. J. Reynolds and W. A. Lester, Jr., *H+H₂ reaction barrier: A fixed-node quantum Monte Carlo study*, J. Chem. Phys. **82**, 2700 (1985).
- [CBT 93] N. M. Cann, R. J. Boyd and A. J. Thakkar, *Charge and intracule densities in singly excited heliumlike ions*, J. Chem. Phys. **98**, 7132 (1993).
- [CCK 76] D. Ceperley, G. V. Chester and M. H. Kalos, *Monte Carlo simulation of a many-fermion study*, Phys. Rev. **B 16**, 3081 (1976).
- [CGDPF 93] S. J. Chakravorty, S. R. Gwaltney, E. R. Davidson, F. A. Parpia and C. F. Fischer, *Ground-state correlation energies for atomic ions with 3 to 18 electrons*, Phys. Rev. **A 47**, 3649 (1993).
- [CKP 92] C.E. Campbell, E. Krotscheck and T. Pang, *Electron correlations in atomic systems*, Phys. Rep. **213**, 1 (1992).
- [ClHa 76] D. C. Clary and N. C. Handy, *CI-Hylleraas calculation on the ground state of neon atom*, Phys. Rev. **A 14**, 1607 (1976).
- [ClRo 74] E. Clementi and C. Roetti, *Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **14**, 177 (1974).

- [ClWe 66] J.W. Clark and P. Westhaus, *Method of Correlated Basis Functions*, Phys. Rev. **141**, 833 (1966).
- [CoNe 61] C.A. Coulson and A.H. Neilson, *Electron correlation in the ground state of helium*, Proc. Phys. Soc. **78**, 831 (1961).
- [CoOd 80] E.U. Condon and H. Odabaşı, *Atomic Structure*, Cambridge (1980).
- [Davi 76] E. R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry* (Academic Press, New York, 1976).
- [DCBC 92] P. Duffy, M. E. Cassida, C. E. Byron and D. P. Chong, *Assesment of Gaussian-weighted angular resolution functions in the comparision of quantum-mechanically calculated electron momentum distributions with experiment*, Chem. Phys. **159**, 374 (1992).
- [DLR 83] A. Duguet, A. Lahmam Bennani, and M. Rouault, *High energy elastic and inelastic electron scattering by the Ne and Ar atoms: Electron correlation effects*, J. Chem. Phys. **76**, 2786 (1983).
- [DrKi 94] P. R. Dressel and F. W. King, *Compact expressions for the electron-electron distribution function for the 2S states of three electron systems* J. Chem. Phys. **100**, 7515 (1994).
- [DrYa 95] G.W.F. Drake and Zong-Chao Yan, *Asymptotic-expansion method for the evaluation of correlated three-electron integrals*, Phys. Rev. **A 52**, 3681 (1995).
- [Epst 73] I. R. Epstein, *Calculation of Atomic and Molecular Momentum Expectation Values and Total Energies from Comptom-Scattering Data* Phys. Rev. **A 8**, 160 (1973).
- [ETSS 92] R. O. Esquivel, A. N. Tripathi, R. P. Sagar and V. H. Smith, Jr., *Accurate one-electron momentum-space properties for the lithium isoelectronic sequence*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25**, 2925 (1992).

- [FHL 91] M. Fabre de la Ripelle, M.I. Haftel and S.Y. Larsen, *Potential-harmonic expansion for atomic wave functions*, Phys. Rev. A **44**, 7084 (1991).
- [FHM 84] D. E. Freund, B. D. Huxtable and J. D. Morgan III, *Variational calculations on helium isoelectronic sequence*, Phys. Rev. A **29**, 980 (1984).
- [FiUm 96] C. Filippi and C. J. Umrigar, *Multiconfiguration wave functions for quantum Monte Carlo calculations of first-row diatomic molecules* J. Chem. Phys., **105**, 231 (1996).
- [FlSa 95] H-J. Flad and A. Savin, *A new Jastrow factor for atoms and molecules, using two-electron systems as a guiding principle* J. Chem. Phys., **103**, 691 (1995).
- [FrHi 87] D. M. Fromm and D. M. Hill, *Analytic evaluation of three-electron integrals*, Phys. Rev. A **36**, 1013 (1987).
- [Froe 93] Ch. Froese Fischer, *Convergence studies on MCHF calculations for Be and Li⁻*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **26**, 855 (1993).
- [GaMi 93] J. M. García de la Vega and B. Miguel, *Atomic data and nuclear data tables* **54**, 1 (1993).
- [GaPa 89] A. Galindo y P. Pascual, *Mecánica Cuántica I y II*, Eudema, Madrid (1989).
- [GM.. 96] R. Guardiola, P. I. Moliner, J. Navarro, R. F. Bishop, A. Puente and N. R. Walet, *Translationally invariant treatment of pair correlations in nuclei: I. Spin and isospin dependent correlations*, Nucl. Phys. A **609**, 218 (1996).
- [GPR 82] R. Guardiola, A. Polls y J. Ros, *Descripción variacional de la estructura de los núcleos atómicos*, Universidad de Granada, Granada (1982).
- [Guar 88] R. Guardiola, *Montecarlo techniques in the many body problem* en D. Prosperi, S. Rosati and G. Violini (eds), *First international course in condensed matter*, pp 155-229, World Scientific, Singapore (1988).

- [HaMa 87] M.I. Haftel and V.B. Mandelzweig, *A fast convergent hyperspherical expansion for the helium ground state*, Phys. Lett. **A 120**, 232 (1987).
- [Hand 69] N.C. Handy, *Energies and Expectation Values for Be by the Transcorrelated Method*, J. Chem. Phys. **51**, 3205 (1969).
- [Harr 97] F. E. Harris, *Analytic evaluation of the three-electron atomic integrals with Slater wave functions*, Phys. Rev. **A 55**, 1820 (1997)
- [Hill 85] R.N. Hill, *Rates of convergence and error estimation formulas for the Rayleigh-Ritz variational method*, J. Chem. Phys. **83**, 1173 (1985).
- [HHA 78] T. Hoffmann-Ostenhof, M. Hoffmann-Ostenhof and R. Ahlrichs, *Schrödinger inequalities and asymptotic behavior of many electron systems*, Phys. Rev. **A 18**, 328 (1978).
- [HLR 94] B. L. Hammond, W. A. Lester Jr and P. J. Reynolds, *Monte Carlo methods in ab initio quantum chemistry*, World Scientific, Singapore (1994).
- [HMF 92] F. E. Harris, H. J. Monkhorst and D. L. Freeman, *Algebraic and Diagrammatic methods in many-fermion theory*, Oxford University Press, New York (1992).
- [HSL 90] S. Huang, Z. Sun and W. A. Lester, Jr., *Optimized trial functions for quantum Monte Carlo* J. Chem. Phys., **92**, 597 (1990).
- [Hyll 29] E. A. Hylleraas, *Neue Berechnung der Energie des Heliums in Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium*, Z. Phys. **54**, 347 (1929).
- [Jast 55] R. J. Jastrow, *Many body problem with strong forces*, Phys. Rev. **98**, 1479 (1955).
- [JaMa 80] K. Jankowski, P. Malinkowski, *Application of symmetry-adapted pair functions in atomic structure calculations: A variational-perturbation treatment of the Ne atom*, Phys. Rev. **A 21**, 45 (1980).

- [Jank 87] K. Jankowski, *Electron Correlation in Atoms*, en S. Wilson (ed), *Methods in Computational Chemistry*, Vol. I: Electron correlation in atoms and molecules, pp 1-116, Plenum Press, New York (1987).
- [JiBu 97] O. Jitrik and C.F. Bunge, *Atomic Configuration interaction and studies of He, Li, Be and Ne ground states*, *Phys. Rev A* **56**, 2614 (1997).
- [JMSZ 84] B. Jeziorski, H.J. Monkhorst, K. Szalewicz and J.G. Zabolitzky, *Atomic and Molecular correlation energies with explicitly correlated Gaussian geminals III. Coupled cluster treatment for He, Be, H₂, and LiH*, *J. Chem. Phys.* **81**, 368 (1984).
- [KaWh 86] M. H. Kalos and P. A. Whitlock, *Monte Carlo Methods. Vol I: Basics*, Wiley, New York (1986).
- [Kato 57] T. Kato, *On the Eigenfunctions of Many-Particle Systems in Quantum Mechanics*, *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957).
- [KCR 95] J. Komasa, W. Cencek and Rychlewski, *Explicitly correlated Gaussian functions in variational calculations: The ground state of the beryllium atom*, *Phys. Rev. A* **52**, 4500 (1995).
- [Kimb 75] J. C. Kimball, *Short-range correlations and the structure factor and momentum distribution of electrons*, *J. Phys. A: Math. Gen.* **8**, 1513 (1975).
- [King 89] F. W. King, *Calculations on the ²S ground states of some members of the Li I isoelectronic series*, *Phys. Rev. A* **40**, 1735 (1989).
- [King 91] F.W. King, *Calculations on the low-lying excited ²S states of some members of the Li isoelectronic series*, *Phys. Rev. A* **43**, 3285 (1991).
- [King 95] F. W. King, *Lower bound for the nonrelativistic ground state energy of the lithium atom*, *J. Chem. Phys.* **102**, 8053 (1995).

- [King 97] F.W. King, *Progress on high precision calculations for the ground state of atomic lithium*, J. Molec. Structure (Theochem) **400**, 7 (1997).
- [KoAd 91] P. W. Kozłowski and L. Adamowicz *An effective method for generating nonadiabatic many-body wave function using explicitly correlated gaussian-type functions*, J. Chem. Phys. **95**, 6681 (1991).
- [KoTh 96] T. Koga and A.J. Thakkar, *Moments and expansion coefficients of atomic electron momentum densities: numerical Hartree–Fock calculations for hydrogen to lawrencium*, J. Phys. B:At. Mol. Opt. Phys. **29**, 2973 (1996).
- [KoMa 97] T. Koga and H. Matsuyama, *Interelectronic moments of atoms in position and momentum spaces*, J. Chem. Phys. **107**, 8510 (1997).
- [KTT 93] T. Koga, H. Tatewaki and A.J. Thakkar, *Roothaan–Hartree–Fock wave functions for atoms with $Z \leq 54$* , Phys. Rev. A **47**, 4510 (1993).
- [LiMo 86] I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic Many-Body Theory*, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- [LiSh 60] J. Linderberg and H. Shull, *Electronic Correlation Energy in 3- and 4- Electron Atoms*, J. Mol. Spectroscopy **5**, 1 (1960).
- [Löwd 59] P. O. Löwdin, *Correlation problem in many-electron quantum mechanics*, Adv. Chem. Phys. **2**, 207 (1959).
- [LRV 97] P. Langfelder, S. M. Rothstein and J. Vrbik *Diffusion quantum Monte Carlo calculation of nondifferential properties for atomic ground states*, J. Chem. Phys. **107**, 8525 (1997).
- [Marc 92] N. H. March, *Electron density theory of atoms and molecules*, Academic Press, (1992).

- [McWe 92] R. McWeeny, *The Electron Correlation Problem*, en S. Wilson and G. H. F. Dierksen (eds), *Methods in Computational Molecular Physics*, pp 47-56, Plenum Press, New York (1992).
- [MMS 95a] H. Meyer, T. Müller, A. Schweig, *Accurate Elastic Scattering Factors for Lithium to Argon Based on Correlated Wavefunctions*, *Acta Cryst. A* **51**, 171 (1995).
- [MMS 95b] H. Meyer, T. Müller, A. Schweig, *Accurate inelastic scattering factors for lithium to argon calculated from MR-SDCI wavefunctions*, *Chem. Phys.* **191**, 213 (1995).
- [MMS 96] H. Meyer, T. Müller, A. Schweig, *Electron correlation effects in position and momentum space: the atoms Li through Ar*, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **360**, 55 (1996).
- [MoSc 92] J.W Moskowitz and K.E. Schmidt, *Correlated Monte Carlo wave functions for some cations and anions of the first row atoms*, *J. Chem. Phys.* **97**, 3382 (1992).
- [MR.. 53] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. M. Teller and E. Teller, *Equation of State calculations by fast computing machines*, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [MUSM 91] C.R. Meyers, C. J. Umrigar, J. P. Sethna and J. D. Morgan III *The Fock's expansion, Kato's cusp conditions and the exponential ansatz*, *Phys. Rev. A* **44**, 5537 (1991).
- [NB.. 95] Y. Namito, S. Ban, H. Hirayama, N. Nariyama, H. Nakashima, Y. Nakane, Y. Sakamoto, N. Sasamoto, Y. Asano and S. Tanaka, *Compton scattering of 20- to 40-keV photons*, *Phys. Rev. A* **51**, 3036 (1995).
- [Part 87] H. Partridge, *Near Hartree-Fock quality GTO basis sets for the second-row atoms*, *J. Chem. Phys.* **87**, 6643 (1987).

- [Part 89] H. Partridge, *Near Hartree-Fock quality GTO basis sets for the first- and third-row atoms*, J. Chem. Phys. **90**, 1043 (1989).
- [PaYa 89] R.G. Parr and W. Yang, *Density-Functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press 1989.
- [Peke 62] C.L. Pekeris, *1^1S , 2^1S , and 2^3S States of H^- and of He*, Phys. Rev. **126**, 1470 (1962).
- [PeWo 96] G. Pestka and W. Woznicki *Hylleraas-type calculations for lithium*, Chem. Phys. Letters **255**, 281 (1996).
- [PoKi 94] I. Porras and F.W. King, *Evaluation of some integrals for the atomic three-electron problem using convergence accelerators*, Phys. Rev. **A 49**, 1637 (1994).
- [PuBa 82] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, *A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples*, J. Chem. Phys. **76**, 1910 (1982).
- [Remi 91] E. Remidi, *Analytic value of the atomic three-electron correlation integrals with Slater wave functions*, Phys. Rev. **A 44**, 5492 (1991).
- [ReTh 85] P. E. Regier and A. J. Thakkar, *Momentum space properties of two-electron atoms*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **18**, 3061 (1985).
- [Sars 96] A. Sarsa, *Propiedades medias de átomos en la aproximación Hartree-Fock parametrizada*. Trabajo de Investigación dirigido por E. Buendía y F. J. Gálvez. Granada, (1996).
- [Scha 72] H. F. Schaeffer III, *The electronic structure of atoms and molecules: A survey of rigorous quantum-mechanical results*, Addison-Wesley, Reading (1972).
- [ScMo 90] K.E. Schmidt and J.W. Moskowitz, *Correlated Monte Carlo wave functions for the atoms He through Ne*, J. Chem. Phys. **93**, 4172 (1990).

- [SGB 97a] A. Sarsa, F. J. Gálvez and E. Buendía, *Monte Carlo one and two-body densities for atoms. A test with Roothaan-Hartree-Fock wavefunctions*, Preprint Universidad de Granada 1997.
- [SGB 97b] A. Sarsa, F. J. Gálvez and E. Buendía, *A Variational Monte Carlo study of the 2s-2p near degeneracy in Beryllium, Boron and Carbon atoms*, Preprint Universidad de Granada 1997.
- [ShLo 56] H. Shull and P. O. Löwdin, *Correlation Splitting in Helium-Like Ions* J. Chem. Phys. **25**, 1035, (1956)
- [ShSc 96] C. D. Sherrill and H. F. Schaefer III, *Compact variational wavefunctions incorporating limited triple and quadruple substitutions* J. Phys. Chem. **100**, 6069, (1996)
- [SiHa 71] J.S. Sims and S. Hagstrom, *Combined configuration-interaction-Hylleraas-type wave-function study of the ground state of the beryllium atom*, Phys. Rev. **A 3**, 908 (1971).
- [Stei 63] E. Steiner, *Charge Densities in Atoms*, J. Chem. Phys. **39**, 2365 (1963).
- [SzBy 67] L. Szasz and J. Byrne, *Atomic many-body problem III. The calculation of Hylleraas-Type correlated wave function for the beryllium atom* Phys. Rev. **158**, 34, (1967).
- [Thak 87] A.J. Thakkar, *Asymptotic behavior of atomic momentals*, J. Chem. Phys. **86**, 5060 (1987).
- [Thak 87] A.J. Thakkar, *Extracules, Intracules, correlation holes, potentials, coefficients and all that*, en R. Erdahl and V. H. Smith Jr. (eds), *Density Matrices and Density Functional*, pp 553-581, Reidel, Dordrecht (1987)
- [ThSm 76] A.J. Thakkar and V.H. Smith, Jr., *The electron-electron cusp condition for the spherical average of the intracule matrix*, Chem. Phys. Lett. **42**, 476 (1976).

- [ThSm 77] A. J. Thakkar and V. H. Smith, Jr., *Accurate charge densities and two-electron intracule functions for the heliumlike ions*, J. Chem. Phys. **67**, 1191 (1977).
- [ThSm 78] A.J. Thakkar and V.H. Smith, Jr., *Form factors and total scattering intensities for the helium-like ions from explicitly correlated wavefunctions*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **11**, 3803 (1978).
- [TKK 91] V. Termath, W. Klopper and W. Kutzelnigg, *Wave functions with terms linear in the interelectronic coordinates to take care of the correlation cusp. II. Second-order Møller–Plesset(MP2-R12) calculations on closed-shell atoms*, J. Chem. Phys. **94**, 2002 (1991).
- [TSES 96] A. N. Tripathi, R. P. Sagar, R. O. Esquivel and V. H. Smith, Jr., *Electron correlation in momentum space: the berillium-atom isoelectronic sequence*, Phys. Rev. **A 45**, 4385 (1992).
- [TSS 81] A. J. Thakkar, A. M. Simas and V. H. Smith, Jr., *Internally folded densities*, Chem. Phys. **63**, 175 (1981).
- [TSSE 96] A. N. Tripathi, V. H. Smith, Jr., R. P. Sagar and R. O. Esquivel, *Electron correlation in momentum space for the neon-atom isoelectronic sequence from F^- through Ar^{8+}* , Phys. Rev. **A 54**, 1877 (1996).
- [TWP 87] A.J. Thakkar, A.L. Wonfor and W.A. Pedersen, *Asymptotic expansions of the electron momentum densities of atoms from hydrogen through lawrencium*, J. Chem. Phys. **87**, 1212 (1987).
- [Ugal 87] J.M. Ugalde, *Exchange correlation effects in momentum space for atoms. An analysis of the isoelectronic series of Li^2S and Be^1S* , J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **20**, 2153 (1987).

- [UWW 88a] C.J. Umrigar, K.G. Wilson and J.W. Wilkins, *Optimized Trial Wave Functions for Quantum Monte Carlo Calculations*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1719 (1988).
- [UWW 88b] C.J. Umrigar, K.G. Wilson and J.W. Wilkins, *A method for determining many-body wavefunctions*, in Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics: Recent developments, D. P. Landau, K. K. Mon and H. B. Schüttler (eds), Springer-Verlag, Berlin, (1988).
- [VBE 86] A. Vivier Bunge and R. Esquivel, *Simple correlated wave functions for accurate electron densities: An application to neon*, Phys. Rev. A **34**, 853 (1986).
- [VHS 70] J. W. Viers, F. E. Harris and H. F. Schaefer III, *Pair correlations and the electronic structure of neon*, Phys. Rev. A **1**, 24 (1970).
- [WaHa 29] I. Waller and D. R. Hartree, *On the Intensity of Total Scattering of X-Rays*, Proc. Roy. Soc. A **124**, 119 (1929).
- [WaSm 94] J. Wang and V. H. Smith, Jr., *Electron-Pair distributions and the chemical bonding*, Int. J. Quantum Chem. **49**, 147 (1994)
- [WES 95] J. W. Wang, R. O. Esquivel and V. H. Smith, Jr., *Accurate elastic and inelastic scattering factors from He to Ne using correlated wave functions*, Phys. Rev. A **51**, 3812 (1995).
- [WSSS 93] J. Wang, R. P Sagar, H. Schmider and V. H. Smith, Jr., *X-Ray elastic and inelastic scattering factors for neutrals atoms Z=2-92*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **53**, 233 (1993).
- [Will 75] B. G. Williams, *Compton Scattering*, McGraw-Hill, New York (1977).
- [WPW 79] W. Weyrich, P Pattison and B. G. Williams, *Fourier analysis of the Compton profile: Atoms and Molecules*, Chem. Phys. **41**, 271 (1979).

- [YaDr 95] Zong-Chao Yan and G.W.F. Drake *Eigenvalues and expectation values for the $1s^2 2s^2 S$, $1s^2 2p^2 P$ and $1s^2 3d^2 D$ states of lithium*, Phys. Rev. A **52**, 3711, (1995).
- [YoBa 87] P.K. Youngman and K.E. Banyard, *Momentum space correlation effects in the $2^3 S$, $2^1 P$ and $2^3 P$ states of He*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **20**, 3313 (1987).