Universidad de Granada

Aproximación de campo medio óptimo no-relativista y relativista y correlaciones en átomos.

Pablo Maldonado Jiménez

Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear

1 de Julio de 2010

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Pablo Maldonado Jiménez
D.L.: GR 3523-2010
ISBN: 978-84-693-5207-6

D. **Antonio Jesús Sarsa Rubio**, Profesor Titular de Universidad, D. **Enrique Buendía Ávila** y D. **Francisco Javier Gálvez Cifuentes**, Catedráticos de Universidad

Certifican: que la presente memoria '*Aproximación de campo medio óptimo no-relativista y relativista y correlaciones en átomos*' ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Física de la Universidad de Córdoba y en el Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Granada por Pablo Maldonado Jiménez, y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias por la Universidad de Granada.

En Granada, a 21 de Mayo de 2010

FDO: Enrique Buendía Ávila Francisco J. Gálvez Cifuentes Antonio J. Sarsa Rubio

Agradecimientos:

Me gustaría agradecer a Antonio, Enrique y Francis su generosidad al dejarme aprender de ellos, siendo imprescincibles para mi formación y para la realización de este trabajo.

A mi familia por llenar mi cabeza de recuerdos inolvidables; especialmente a mis padres por su cariño, por su entrega y por enseñarme la importancia del esfuerzo y del trabajo, y a mis hermanos por quererme como lo hacen, por ser sinceros y buenos conmigo, y estar siempre a mi lado.

A Ana, porque con ella todo es más fácil y divertido, y porque por su amor, dedicación, y comprensión, se lo merece todo; y a su familia por quererme como a uno más y apoyarme siempre.

A todos mis compañeros y amigos por hacer que mi vida sea aún más alegre.

Finalmente quisiera agradecérselo a todos mis maestros, porque de todos he aprendido.

A mis padres, por quererme siempre y porque sin ellos nada sería posible.

Despacito y buena letra, que el hacer las cosas bien, importa más que el hacerlas.

(Antonio Machado)

Índice general

1. Introducción. **5**

2. Aproximación de campo medio óptimo (OEP). **14**

2.1. Aproximación OEP y ROEP. 16

2.1.1. Aproximación relativista ROEP. 19

2.2. Método POEP: aproximación OEP completamente parame-trizada. 20

2.2.1. Aproximación de potencial efectivo óptimo numérico-parametrizada. . . . 23

2.3. Convergencia de las aproximaciones NPOEP y RNPOEP con MPAS 26

2.4. Correcciones perturbativas en la aproximación de campo medio óptimo. 29

2.4.1. Correcciones relativistas de primer orden al hamiltoniano atómico. 30

2.4.2. Correcciones relativistas en el OEP. 33

2.5. Mezcla de configuraciones. 35

2.5.1. Mezcla de configuraciones con OEP. 36

3. Correlaciones dinámicas y Monte Carlo Cuántico. **45**

3.1. Vectores estado explícitamente correlacionados. 45

3.1.1. Parametrización de Boys-Handy de las funciones de correlación. 47

3.2. Estructura de los valores esperados. 49

3.2.1. Energías locales para las correcciones relativistas. 52

3.2.2. Convergencia en los cálculos Monte Carlo Variacional. 57

3.3. Diffusion Monte Carlo (DMC). 59

3.3.1. DMC y ecuación de Schrödinger. 59

3.3.2. Ecuación integral: solución iterativa 61

3.3.3. Solución mediante simulación Monte Carlo. 63

3.3.4. Cálculo de la energía 66

3.4. Diffusion Monte Carlo con Importance Sampling 67

3.4.1. Utilización de una función de onda prueba. 67

3.4.2. Propagadores con Importance Sampling. 68

3.4.3. Simulación DMC con importance sampling 70
3.4.4. Valores medios DMC con importance sampling. 74
3.4.5. Aproximación DMC con nodos fijos (Fixed node). 75
3.4.6. Comportamiento de la aproximación DMC en átomos. 76
3.5. *Green's Function* Monte Carlo 83

4. Resultados POEP, VMC y DMC. 88
4.1. Energía del estado fundamental de átomos e iones. 89
4.1.1. Átomos neutros: cálculos multiconfiguracionales. 95
4.1.2. Potencial de ionización y afinidad electrónica. 99
4.2. Estados excitados. 104
4.2.1. Aproximación multiconfiguracional. 105
4.2.2. Determinación de los espectros de rayos X con POEP. 106
4.3. Monte Carlo Cuántico en la determinación de las energías totales de átomos e iones. 110
4.3.1. Átomos e iones de carga unidad desde el Li hasta el Ar con VMC y DMC. 112
4.3.2. Espectro de baja energía del hierro con JPOEP. 126
4.3.3. Metales de transición 3d con Green's Function Monte Carlo 128

5. Conclusiones. 133

A. Aproximación relativista de la dinámica del átomo 137
A.1. Hamiltoniano relativista para el átomo 137
A.1.1. Aproximación relativista de partícula independiente. 139

B. Método de Prolongación Analítica Sucesiva (MPAS) 141
B.1. MPAS en el NPOEP 141
B.1.1. Desarrollo en serie del potencial medio 143
B.2. MPAS en la aproximación de campo medio relativista 144

C. Elementos de matriz de las correcciones relativistas 149
C.1. Elementos auxiliares en la base esférica. 149
C.1.1. Algunos resultados con armónicos esféricos. 150
C.2. Desarrollo de funciones de r_{12} y sus derivadas en la base esférica. 152
C.3. Elementos de matriz a uno y dos cuerpos de los operadores perturbativos. 153

D. Elementos para la cuadratura Monte Carlo 159
D.1. Integración Monte Carlo 159
D.1.1. Importance sampling 161
D.2. Algoritmo de Metropolis 162

D.2.1. Cálculo con determinantes 164
D.2.2. Muestreo en el espacio de espín 166
D.3. Correlaciones estadísticas y varianza. 166
D.3.1. El método "blocking". 168
D.3.2. El método de termalización. 170
D.3.3. Termalización y "blocking". 172
D.3.4. Tamaño del paso y varianza óptima. 173

Capítulo 1

Introducción.

Las técnicas y métodos experimentales para el estudio de sistemas de partículas en interacción, sea coulombiana o de otra naturaleza, han experimentado un avance continuo, de forma que actualmente se dispone de datos muy precisos de una gran variedad de magnitudes, especialmente en los sistemas atómicos en los que la interacción coulombiana es dominante. Paralelamente se han mejorado las técnicas teóricas, proponiendo nuevas formas de abordar la descripción de estos sistemas o aproximaciones más elaboradas y métodos de cálculo específicos para la estimación teórica de las cantidades de interés físico. Con estos avances se pretende dar respuesta teórica a los nuevos, y cada vez más precisos, datos experimentales.

En el marco de la mecánica cuántica, construir los estados estacionarios de un sistema de partículas en interacción es la pieza clave para determinar teóricamente las cantidades que pueden observarse experimentalmente. Lograr una aproximación a dichos estados estacionarios que permita acercarse a la precisión de los datos experimentales que se consiguen para los sistemas atómicos es muy complicado y es, en la actualidad, un problema abierto al que se dedica un importante esfuerzo teórico.

Una buena descripción que a su vez permita una compresión e interpretación sencilla de la física de los sistemas electrónicos exige partir de una aproximación que sea capaz, aun siendo una primera aproximación, de describir aceptablemente propiedades de carácter general y características de cada sistema y, además, sea flexible para permitir mejoras sucesivas de la misma. El modelo de partícula independiente es el mejor candidato que cumple estas condiciones. Este modelo se basa en la hipótesis de que cada partícula se mueve independientemente de las demás de manera que la descripción teórica de los estados estacionarios se realiza en términos de productos de vectores, cada uno de ellos asociado al movimiento de una partícula. La indistinguibilidad cuántica de las partículas y el carácter fermiónico de las mismas obliga, además, a

exigir que los estados estacionarios del sistema sean antisimétricos respecto del intercambio de cualquier par de partículas. Además de estas dos condiciones fundamentales, se puede exigir que el estado atómico que se construye en este marco satisfaga otras condiciones como que tenga buen momento angular orbital total, espín total, o momento angular total y paridad definidas, lo que sin duda acerca más estrechamente la aproximación al estado físico que se quiere describir.

Modelo de partícula independiente.

La mejor aproximación de partícula independiente que se puede construir en un contexto no relativista es la denominada aproximación de Hartree-Fock(HF) [Hart-1928, Slat-1929, Fock-1930], que busca los mejores orbitales monoparticulares para cada estado atómico de forma independiente. Efectivamente, tomando el principio variacional como eje de la aproximación, se construye el valor esperado del hamiltoniano del sistema total en el estado que propone la aproximación de partícula independiente y exige la condición de mínimo tomando variaciones sobre los vectores monoparticulares. Los vectores monoparticulares óptimos se obtienen como solución de un sistema de ecuaciones integro-diferenciales acopladas, que pueden ser reescritas de manera que cada partícula se mueva en un potencial medio no-local que depende del momento angular monoparticular. Se han buscado opciones más sencillas dentro de esta aproximación de partícula independiente, que permitan ser descritas en términos de un potencial medio local común a todas las partículas. En esta dirección la propuesta de Sharp y Horton [ShHo-1953] es la mejor definida al plantear el problema variacional en los mismos términos que en la aproximación HF, pero en lugar de buscar directamente los estados monoparticulares óptimos, estos se obtienen como los autoestados de un potencial medio local al que se deja libertad variacional en el proceso de minimización de la energía. Los resultados que se obtienen con esta aproximación son muy próximos a los HF.

Correlaciones electrónicas.

En el modelo de partícula independiente, al considerar sólo un promedio de la interacción entre los electrones, no se están teniendo completamente en cuenta los efectos originados en el acoplamiento del movimiento de los electrones debido a la interacción electrón-electrón, que modifica la energía total del sistema. La diferencia entre la energía proporcionada por el método Hartree-Fock, E_{HF}, y la energía exacta, E_{ex}, que incluye los efectos de acoplamiento entre los electrones se denomina energía de correlación, E_c,[Lowd-1959], esto es

$$E_c = E_{HF} - E_{ex}$$

Esta energía, si bien en valor absoluto no es muy importante respecto a la energía total del sistema, es crucial para describir adecuadamente algunos fenómenos que no podrían ser explicados sin la consideración de tales correlaciones. Por ejemplo, la energía de correlación de una molécula de nitrógeno es sólo el 0,5 % de la energía electrónica total, pero explica casi el 50 % de su energía de ligadura. Asimismo, las correlaciones electrónicas son imprescindibles para comprender teóricamente la estabilidad de muchos iones negativos, ya que aproximaciones que no las incluyen no consiguen resultados acordes con el experimento ni siquiera a nivel cualitativo. Las correlaciones son, por tanto, esenciales para una correcta descripción de la dinámica atómica. Su inclusión en el marco teórico se ha realizado utilizando distintas estrategias, aunque siempre tomando como referencia, explícita o implícitamente, la aproximación de partícula independiente.

En átomos ligeros se pueden incluir directamente las correlaciones electrónicas haciendo que los vectores estado dependan explícitamente de todas las distancias interelectrónicas. Este camino fue inicialmente explorado por Hylleraas [Hyll-1929] para el átomo de helio obteniendo excelentes resultados. Esta estrategia ha sido desarrollada posteriormente, mejorando la estructura de los funcionales al incluir, además de potencias en las coordenadas relativas, otras dependencias funcionales como desarrollos en exponenciales o inclusión de términos logarítmicos en la coordenada relativa [Peke-1962, FHM-1984]. Actualmente se consiguen resultados de precisión espectroscópica para el estado fundamental del helio y sus estados excitados [DrYa-1992, APBG-1995], lo que es posible debido a que el cálculo de todos los elementos de matriz puede realizarse analíticamente. Esta estrategia se ha extendido, no sin esfuerzo, a átomos de tres [King-1991, PoKi-1994, YaDr-1995, DrYa-1995, King-1997, GBS-2000] y cuatro [KCR-1995] electrones también con buenos resultados, en este último caso utilizando desarrollos con un gran número de gaussianas. Sin embargo, su aplicación a átomos de más de cuatro electrones no se ha desarrollado. Por este motivo, si se desea realizar un estudio sistemático de todos los átomos, este camino no resulta el más viable.

La mezcla de configuraciones es la forma más natural de incluir las correlaciones electrónicas sin salirse del esquema de partícula independiente y ha sido y es actualmente ampliamente utilizada, obteniéndose resultados de gran precisión, especialmente en átomos de pocos electrones ($2 \leq N \leq 18$) [SaYo-1974, FeDa-1988, ShSc-1996, MMS-1996, GoFi-1999, FTGG-2007, OlHi-2008]. La mezcla de configuraciones es, además, el camino más claro y directo para describir los estados excitados del átomo. En esta aproximación el vector estado se escribe como combinación lineal de los vectores de todas las configuraciones que contengan algún término con los valores de momento angular del estado atómico considerado (naturalmente con algún criterio que trunque el espacio). En las aproximaciones más sistemáticas se consideran las configuraciones que resultan

de excitar desde la configuración fundamental uno, dos, tres,... electrones a cualquiera de los estados monoparticulares no ocupados. En la práctica se puede optar por utilizar los estados monoparticulares óptimos de un cálculo monoconfiguracional, y se habla entonces de interacción de configuraciones (CI), ó se pueden utilizar los estados monoparticulares obtenidos al resolver explícitamente el problema variacional con el vector multiconfiguracional de forma autoconsistente, hablándose entonces de aproximación Multi Configuracional (MC). Con la aproximación MC se necesita, en general, un menor número de configuraciones para alcanzar la convergencia [Froe-1993]. A pesar de todo, el principal inconveniente de estas aproximaciones es su lenta convergencia [MoFi-1987], problema que se ve magnificado en el estudio de átomos pesados dado que la multiplicidad de las configuraciones crece de forma exponencial. Es necesario, pues, buscar alternativas que permitan acelerar la convergencia, o resumar de alguna forma los desarrollos multiconfiguracionales.

Otra opción para incorporar las correlaciones, se basa en la resumación de los desarrollos multiconfiguracionales buscando recuperar la propiedad de extensividad. Naturalmente, estas resumaciones introducen necesariamente dependencias funcionales no separables en las distancias relativas de los electrones y en las distancias de los electrones al núcleo. La Coupled Cluster(CC) [Cize-1966, PuBa-1982, HMF-1992, WaBa-1993, MuBa-2008] se debe entender como el intento formal más exhaustivo de resolver este problema con buenos resultados prácticos. En ella la resumación se escribe en forma de un operador exponencial que actúa sobre un estado de referencia, y en el que se resuman todas las excitaciones a uno, dos,..., electrones, dejando libertad a las amplitudes de cada excitación, que se fijan definiendo un hamiltoniano efectivo que conecta el estado modelo con el exacto y que depende del operador exponencial. Esta ecuación genera una jerarquía de ecuaciones para las amplitudes que permiten determinarlas de forma recursiva. El problema técnico es, obviamente, la determinación de las amplitudes, que quedan ligadas por un conjunto infinito de ecuaciones no lineales en general. La solución práctica de las ecuaciones es relativamente compleja, aunque se logran buenos resultados con truncaciones adecuadas de las ecuaciones que ligan las amplitudes [RTPH-1989, FMNR-2001].

Una alternativa al desarrollo formal de la CC consiste en proponer directamente una parametrización del operador que resuma la mezcla de configuraciones en términos de determinadas funciones de las coordenadas espaciales de los electrones, sus momentos y espines. Realmente, ésta se puede considerar como el camino natural dentro de una representación en coordenadas de los vectores estado y está en el origen de la propuesta de Hylleraas para átomos y en la de Jastrow [Jast-1955] en el marco de la física nuclear. En esta propuesta surgen dos problemas básicos: el primero es el de fijar la forma concreta de estas funciones, que denominaremos en adelante

como factor de correlación, y el segundo es el cálculo de valores esperados con vectores estado con esta estructura, ya que dichos valores esperados involucran integrales multidimensionales no separables que no pueden ser resueltas, en general, analíticamente ni por métodos numéricos basados en diferencias finitas. Con respecto al primero, un estudio sistemático de la forma funcional más adecuada del factor de correlación en el caso atómico fue llevado a cabo por Boys y Handy [BoHa-1969a, BoHa-1969b, Hand-1969] en el marco de la 'Transcorrelated Approximation', trabajando con funciones que sólo dependen de coordenadas relativas y coordenadas de los electrones respecto del núcleo. Por otra parte, el cálculo de valores esperados con vectores que incluyan este tipo de factores de correlación constituye el núcleo del problema cuando se utilizan estas aproximaciones. La solución más eficaz, quizás la única realmente eficiente hasta la fecha, consiste en utilizar técnicas estadísticas para el cálculo de integrales en el marco general conocido como Técnicas Monte Carlo [HLR-1994], que permiten el cálculo de valores esperados de operadores, independientemente de la dimensión de la integral y de la forma concreta del integrando, y tiene la precisión suficiente para fijar los grados de libertad que se dejan libres en el vector estado, especialmente en el factor de correlación, utilizando como guía el principio variacional, y dando lugar al denominado Monte Carlo Variacional (VMC). El VMC se suele considerar como la técnica más simple de las aproximaciones que constituyen el Quantum Monte Carlo (QMC), que engloba todas las técnicas que están basadas en un muestreo aleatorio, Diffusion Monte Carlo [Ande-1975] (DMC), Green's Function Monte Carlo[KLV-1974] (GFMC), Path-integral Monte Carlo [Cepe-1995] (PIMC) y Reptation Monte Carlo[BaMo-1999]. Todos estos métodos están siendo mejorados y aplicados a sistemas multielectrónicos como átomos pesados, moléculas y sólidos [FMNR-2001], considerándose en la actualidad las aproximaciones más eficientes en la simulación de sistemas físicos, gracias al enorme desarrollo de los medios de cálculo automático.

Efectos relativistas

Una descripción teórica aceptable de los estados estacionarios atómicos ha de incluir necesariamente los efectos asociados a la relatividad, especialmente en átomos medios y pesados. La inclusión mecano–cuántica de los efectos relativistas en la teoría de la estructura atómica fue considerada por primera vez por Dirac [Dira-1928] para un electrón, dando lugar a la ecuación de su mismo nombre. La conexión del tratamiento relativista con la aproximación no-relativista se debe a Pauli, quien desarrolla la ecuación de Dirac en potencias de la constante de estructura fina multiplicada por el número atómico, αZ. El resultado final en primer orden da cuenta de la corrección relativista a la energía cinética, la interacción de acoplamiento espín-órbita y el término de Darwin. Breit [Brei-1929] analiza en profundidad el movimiento relativista de dos electrones en el seno de un potencial coulombiano abriendo el camino a la extensión del

tratamiento de Dirac a sistemas polielectrónicos.

Swirles [Swir-1935] hizo por primera vez un tratamiento autoconsistente análogo al HF utilizando el principio variacional, pero llegó a una fórmula que planteaba grandes dificultades computacionales en aquellos momentos. El desarrollo de los medios de cálculo automático y la aplicación de las técnicas del álgebra de Racah al problema relativista atómico por Grant [Gran-1961] simplificaron sustancialmente el problema de solución autoconsistente de las ecuaciones, ecuaciones de Dirac-Hartree-Fock (DHF), permitiendo la obtención de resultados relativistas en estructura atómica dentro de una aproximación de partícula independiente. La aproximación DHF en el marco relativista es equivalente a la aproximación HF en el marco no-relativista y proporciona la mejor solución, en el sentido apuntado en el HF, que se puede obtener dentro del modelo de partícula independiente incluyendo relatividad.

Las complicaciones del DHF son similares a las del HF y se ha buscado la posibilidad de una formulación en términos de un potencial medio local, similar a la propuesta por Sharp y Horton para el caso no relativista. La primera propuesta en este sentido se debe a Shadwick, Talman y Norton [STN-1989] quienes proponen una extensión de la aproximación de potencial medio óptimo al marco relativista, ROEP, y que proporciona resultados muy similares a los obtenidos con DHF.

Existe también la posibilidad de incluir la relatividad en átomos polielectrónicos realizando un desarrollo perturbativo similar al de Pauli para el caso de un electrón en el seno de un potencial. Los elementos correctivos se pueden obtener utilizando distintas estrategias incluyendo no sólo correcciones relativistas sino también de tipo radiativo originadas en la Electrodinámica Cuántica [Itoh-1965]. Estos desarrollos tienen un atractivo añadido dado que los distintos sumandos pueden, en muchos casos, interpretarse físicamente de forma bastante clara, permitiendo una mejor comprensión del sistema en su conjunto. Para el cálculo, es necesario disponer del vector estado en el marco no relativista y calcular el correspondiente valor esperado, por lo que se ha utilizando ampliamente [FSK-1976, Vese-1985, Vese-1987, KRN-1995, KAGT-1997]. Hay que destacar, sin embargo, que al aumentar el peso de los efectos relativistas en átomos medios y pesados, la aproximación se desvía de los resultados que se obtienen resolviendo las ecuaciones DHF.

El peso de la relatividad en la energía total de los átomos crece muy rápidamente con Z mientras que el de las correlaciones inducidas por la interacción electrón–electrón lo hace lentamente, de forma que para $Z > 30$ su peso es del orden del 10 % de la corrección relativista[SBGM-2008b]

Esto hace que en las aproximaciones relativistas no se preste gran atención a la que hemos denominado energía de correlación que, sin embargo, jugará un papel muy importante cuando se calculen diferencias de energía o se determinen propiedades a las que contribuyan, fundamentalmente, los electrones menos ligados. Así, la búsqueda de una descripción realista de los sistemas multielectrónicos requiere del desarrollo de aproximaciones que combinen simultáneamente efectos asociados a las correlaciones electrónicas y a la relatividad, efectos que están relacionados entre sí, modificándose la energía de correlación al incluir los efectos relativistas y viceversa [IsKo-1996], de tal forma que relatividad y correlaciones electrónicas son inseparables.

Objetivos.

En los subapartados anteriores se ha centrado la atención en dos aspectos fundamentales para una correcta y precisa descripción teórica de los estados estacionarios del átomo, las correlaciones electrónicas y los efectos de la relatividad. Existe una amplia bibliografía que aborda estos dos puntos para un gran número de átomos, resolviendo múltiples aspectos de la dinámica atómica. La comparación entre los distintos cálculos es, en muchas ocasiones, difícil de realizar, al basarse en aproximaciones diferentes y con puntos de partida distintos. Esto hace que gran parte de los resultados que incluyen correlaciones y relatividad no puedan ser comparados de una forma clara. Nuestro objetivo básico es estudiar estos dos aspectos dentro de un marco común, que toma la aproximación de campo medio óptimo como aproximación base para la construcción de los estados estacionarios, tanto en el marco no relativista como relativista.

En primer lugar, es objetivo central del presente trabajo estudiar las posibilidades que presenta la aproximación de campo medio óptimo (OEP) como aproximación de partícula independiente alternativa al HF. A pesar de que se comprueba desde los primeros cálculos [TaSh-1976, ALT-1978] que el método OEP proporciona resultados prácticamente idénticos a los HF para la energía del estado fundamental de todos los átomos, no se han explorado en profundidad las posibilidades de esta aproximación y, prácticamente, sólo se ha utilizado como herramienta para incluir de forma consistente el término de intercambio en la teoría del funcional de la densidad. La razón de no haber desarrollado el OEP puede estar en que la solución numérica de las ecuaciones OEP entraña dificultades numéricas similares al HF. Sin embargo, cuando el potencial medio y los estados monoparticulares son parametrizados, aproximación POEP, el problema técnico se simplifica de forma radical sin pérdida de precisión, lográndose una aproximación más sencilla y flexible que la HF [SGB-2003, SGB-2004]. Parte de este trabajo ha consistido en analizar una aproximación intermedia entre la solución numérica OEP y la totalmente parametrizada (POEP), en la que se mantiene la parametrización del potencial pero se resuelve numéricamente la ecuación de Schrödinger que proporciona los orbitales monoparticulares [BGMS-2006], aproxi-

mación NPOEP. Además se ha extendido esta aproximación de campo medio al marco relativista, proponiendo la que se ha denominado aproximación RNPOEP [BGMS-2007], alternativa a la aproximación DHF. Dentro de estas aproximaciones se ha estudiado su eficacia para describir el estado fundamental y estados excitados de los átomos, no sólo en la descripción monoconfiguracional, sino también cuando se incluye mezcla de configuraciones. Esta aproximación permite una primera valoración de los efectos de las correlaciones electrónicas en el marco no relativista y relativista cuyos efectos se han incluido directamente dentro de la aproximación RNPOEP, o bien en primer orden de teoría de perturbaciones en la aproximación de campo medio óptimo no relativista.

El estudio de la aproximación OEP en sus diferentes versiones tiene interés, además, porque al ser una aproximación con la que se pueden obtener de forma sencilla aproximaciones mono o multiconfiguracionales a los vectores estado que describen un sistema dado, se puede utilizar como herramienta auxiliar en la construcción de vectores más complejos. También, los resultados proporcionados por la aproximación OEP, tales como el propio potencial medio [MSBG-2010a], pueden usarse para el cálculo de otras magnitudes tales como secciones eficaces para la ionización de átomos por impacto de partículas cargadas dentro de la aproximación de Born de onda plana [Inok-1971, ChCr-1989] o la de onda distorsionada [SDS-2003, BoSa-2008], así como el cálculo de la sección eficaz fotoeléctrica [PRT-1973].

Como alternativa a la mezcla de configuraciones, que presenta problemas claros de convergencia en átomos medios y pesados, se han incluido las correlaciones electrónicas explícitamente en el vector estado mediante un factor de correlación. Tomando como vectores base los proporcionados por las aproximaciones POEP, se han construido dichos vectores correlacionados, y se ha calculado con los mismos la energía del estado fundamental y de diferentes estados excitados de distintos sistemas atómicos, comprobando explícitamente que los resultados multiconfiguracionales convergen muy lentamente a los exactos, a los que estos vectores explícitamente correlacionados se aproximan eficazmente. Los efectos relativistas se han incluido en primer orden de teoría de perturbaciones con resultados aceptables, aunque con algunas dificultades asociadas a alguno de los operadores. En este marco, el cálculo de valores esperados se realiza utilizando técnicas Monte Carlo. Estos vectores, optimizados en la aproximación Monte Carlo Variacional, permiten describir adecuadamente no sólo el estado fundamental de los sistemas atómicos, sino los estados excitados de sistemas en los que las correlaciones son predominantes, como son los metales de transición en la capa $3d$, entre los que el átomo de hierro puede servir como modelo.

Finalmente, y dado que el objetivo es, si es posible, determinar de la forma más precisa posible

los estados estacionarios de los átomos, se han utilizando los vectores correlacionados construidos a partir de la aproximación de campo medio como funciones guía en cálculos Diffusion Monte Carlo y Green's Function Monte Carlo, que permiten mejorar sensiblemente la precisión del VMC. Con la aproximación DMC se han determinado el potencial de ionización y la afinidad electrónica de algunos átomos. Con el GFMC se ha abordado el estudio de los metales de transición en la capa 3d.

En definitiva, en este trabajo se ha cubierto el estudio de los estados estacionarios atómicos desde la aproximación más sencilla, aproximación de partícula independiente monoconfiguracional, hasta la solución exacta de la ecuación de autovalores atómica dentro de un marco común que también permite, sin variar el modelo, incluir la relatividad.

Capítulo 2

Aproximación de campo medio óptimo (OEP).

En el átomo, como en cualquier sistema de partículas en interacción, el modelo de partícula independiente es pieza esencial en la construcción de soluciones explícitas al problema que estos plantean. En este modelo, además de la antisimetría del vector estado, se exige independencia en el movimiento de las partículas. Un elemento adicional, aunque no estrictamente necesario, es que la aproximación utiliza el principio variacional como guía para fijar la mejor aproximación posible. Sobre el estado atómico que se aproxima se pueden imponer exigencias adicionales, como que tenga bien definido el momento angular orbital, de espín y total, así como la paridad. Estas exigencias introducen alguna dificultad técnica adicional pero, en general, proporcionan una mejor descripción del estado.

Las hipótesis que definen el modelo de partícula independiente son relativamente generales, de manera que existen distintas estrategias para implementarlas. En el marco no relativista la solución de partícula independiente óptima es la proporcionada por la aproximación Hartree-Fock (HF)[1] [Hart-1928, Slat-1929, Fock-1930]. En el marco relativista la correspondiente aproximación de partícula independiente óptima se conoce como aproximación Dirac-Hartree-Fock (DHF) o Dirac-Breit-Hartree-Fock (DBHF) [Brei-1929, BeFe-1932, Rose-1961, Gran-1961, Gran-1965, Coop-1965, Kim-1967, SmJo-1967]. En el caso más simple, átomo de capas cerradas, el estado atómico con el que se trabaja se escribe como un único determinante de Slater. Los estados monoparticulares (vectores o espinores) se fijan imponiendo que el valor esperado del hamiltoniano total del átomo en el estado atómico sea mínimo respecto de variaciones sobre dichos vectores monoparticulares.

En la aproximación HF los vectores monoparticulares se obtienen como solución de un sistema

[1] Hartree no impone condición de antisimetría (sólo tiene en cuenta el principio de exclusión de Pauli), Slater y Fock, por separado, adaptan el método de Hartree a fermiones.

de ecuaciones integro-diferenciales acopladas (ecuaciones Hartree-Fock), que son resueltas usualmente bien numéricamente [Froe-1977], bien parametrizando la parte radial de los vectores en términos de bases auxiliares (método de Roothaan-Hartree-Fock, RHF) [Root-1960, RSW-1960]. Algunas dificultades técnicas adicionales se plantean al aplicar el HF a estados atómicos que involucran una o más capas incompletas o al abordar el problema atómico desde una perspectiva multiconfiguracional. Recopilaciones de resultados HF monoconfiguracionales numéricos y parametrizados se pueden encontrar en distintos trabajos [ClRo-1974, BBBC-1992, KTT-1993, KoTh-1996, Sait-2009]. La aproximación relativista DHF se resuelve de forma paralela a la no relativista, la principal diferencia al margen de trabajar con espinores en lugar de vectores, está en que el hamiltoniano relativista que aproxima la dinámica del átomo no está acotado inferiormente, lo que en principio invalida la utilización de la aproximación variacional. Sin embargo, se puede demostrar que los estados estacionarios relativistas son puntos silla en el espacio de energía, por lo que exigiendo que el teorema del virial cuántico sea verificado por los vectores estado, se consiguen buenas soluciones en la aproximación de partícula independiente [Kim-1967, SmJo-1967]. Un desarrollo un poco más detallado de la aproximación de partícula independiente relativista se encuentra en el Apéndice A. Recopilaciones de resultados DHF monoconfiguracionales numéricos y parametrizados pueden encontrarse en distintos trabajos [DMV-1971, Desc-1973, GMNMP-1980, DGJPP-1989, MPC-1991, RISPP-2004].

La idea de movimiento independiente de las partículas que constituyen un sistema de partículas en interacción fue formulada inicialmente por Hartree [Hart-1928], pensando que el movimiento de los electrones en el átomo se puede aproximar por el movimiento independiente de los mismos en un potencial medio común a todos ellos. La solución HF no utiliza explícitamente esta idea, sino que toma como elementos básicos los vectores monoparticulares ocupados por los electrones. Se puede, sin embargo, definir un potencial medio HF que dependa del estado atómico que se aproxima y del momento angular de los estados monoparticulares que intervienen en su construcción. Dicho potencial es no-local, lo que supone un inconveniente para el uso del HF como base de aproximaciones más elaboradas. Desde la formulación del HF se ha explorado la posibilidad de construir un potencial local alternativo que sustituyese eficientemente al proporcionado por él. Uno de los primeros intentos es el propuesto por Slater [Slat-1951], en el que se aproxima el término no local de intercambio en términos de la densidad a un cuerpo. Otros intentos de parametrización para el término de intercambio pueden encontrarse en el libro de Sánchez del Río [Sanc-1977].

Se puede plantear la solución al problema de partícula independiente directamente a partir de un potencial local en los mismos términos que la aproximación Hartree-Fock, tomando variaciones

sobre dicho potencial, que queda fijado tras imponer la condición de mínimo. Esta opción fue sugerida inicialmente por Sharp y Horton [ShHo-1953] y posteriormente reconsiderada, y por primera vez resueltas las ecuaciones, por Talman y Shadwick [TaSh-1976], y se conoce actualmente como aproximación de Potencial Efectivo óptimo (OEP). El OEP es paralelo en todo al HF, con la diferencia de que ahora los estados monoparticulares son los vectores propios de un potencial medio local, que se fija variacionalmente. Como en el HF, se exige que el valor esperado del hamiltoniano atómico en el estado atómico que se considere, construido con los vectores propios del potencial medio, sea mínimo, en este caso respecto de variaciones del potencial medio local. Es evidente que, desde un punto de vista variacional, el OEP proporciona una cota superior al HF, ya que éste busca los vectores monoparticulares óptimos directamente, mientras que el OEP los construye a través del potencial medio. Siguiendo un camino paralelo al caso no-relativista también se propone una aproximación de campo medio relativista (ROEP) como alternativa a la aproximación DHF [STN-1989].

El objetivo de este capítulo es describir con detalle las aproximaciones de campo medio óptimo no-relativista y relativista, mostrando que, en la práctica, se trata de una aproximación más sencilla de utilizar que las aproximaciones HF y DHF, permitiendo además las mismas generalizaciones que éstas sin ninguna limitación. Disponer de un método sencillo para generar estados en una aproximación de partícula independiente con ingredientes comunes en la descripción no-relativista y relativista, es conveniente a la hora de desarrollar aproximaciones más precisas que describan los estados estacionarios de los átomos; por ejemplo incluyendo correlaciones dinámicas y valorando los efectos de la relatividad, que son objetivos centrales en este trabajo.

2.1. Aproximación OEP y ROEP.

En cualquier aproximación de partícula independiente, los vectores con los que se aproximan los estados estacionarios de un átomo, al margen de exigirles que sean antisimétricos respecto del intercambio de partículas o que tengan momento angular bien definido, se construyen a partir de un conjunto de vectores monoparticulares que representan los estados ocupados por los electrones.

En la aproximación OEP no-relativista, los vectores monoparticulares se obtienen resolviendo el problema de autovalores asociado al potencial medio óptimo que, en la solución exacta de Sharp y Horton [ShHo-1953], se determina como solución de una ecuación integral acoplada a la ecuación monoparticular de autovalores. Concretamente, si $V_e(\vec{r})$ es el potencial medio óptimo, los orbitales monoparticulares son las soluciones de

$$\left[-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + V_e(r)\right]\psi_\mu(\vec{q}) \quad = \quad \epsilon_\mu \psi_\mu(\vec{q}), \tag{2.1}$$

donde $\vec{q}$ da cuenta de todas las coordenadas espaciales y de espín y μ representa todos los números cuánticos necesarios para caracterizar el estado monoparticular. El potencial medio y los estados monoparticulares están relacionados por la siguiente ecuación integral

$$\begin{aligned}\sum_{\nu\neq\mu\in F} \psi_\nu(\vec{q})\psi^*_\mu(\vec{q}) \Bigg[\int d\vec{q}_1 V_x(r_1)\frac{\psi^*_\nu(\vec{q}_1)\psi_\mu(\vec{q}_1)}{\epsilon_\nu - \epsilon_\mu} \\ + \sum_{\lambda\in F}\int d\vec{q}_1 \frac{\psi^*_\nu(\vec{q}_1)\psi_\lambda(\vec{q}_1)}{\epsilon_\nu - \epsilon_\mu}\int d\vec{q}_2 \frac{\psi^*_\lambda(\vec{q}_2)\psi_\mu(\vec{q}_2)}{r_{12}}\Bigg] \quad = \quad 0,\end{aligned} \tag{2.2}$$

donde con F se representa el conjunto de estados monoparticulares ocupados en el estado considerado y

$$V_x(\vec{r}_1) \quad = \quad V_e(\vec{r}_1) - \left[-\frac{Z}{r_1} + \sum_\mu \int d\vec{q}_2 \frac{\psi^*_\mu(\vec{r}_2)\psi_\mu(\vec{r}_2)}{r_{12}}\right] \tag{2.3}$$

Las integrales indican también una suma sobre los grados de libertad de espín y las sumatorias se extienden sobre todos los estados monoparticulares ocupados en el estado atómico considerado. Las ecuaciones anteriores se obtienen suponiendo que el estado atómico se describe mediante un sólo determinante de Slater. Además, aunque en la formulación general no es necesario, en la aplicación práctica siempre se supone, al igual que en el HF, que el potencial medio es esféricamente simétrico. Dentro de este esquema, los vectores monoparticulares pueden escribirse como

$$\psi_\mu(\vec{q}) \quad = \quad \mathcal{R}_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\hat{r})\xi_{m_s} \tag{2.4}$$

donde μ representa el conjunto (n, ℓ, m_ℓ, m_s) de números cuánticos que definen el estado monoparticular con simetría esférica y espín.

Las soluciones exactas de las ecuaciones OEP verifican un conjunto de propiedades que pueden ser utilizadas como test para comprobar la calidad o precisión de los resultados que se logran cuando se resuelven explícitamente. La primera de estas propiedades es el teorema del virial que, al igual que ocurre con las soluciones exactas de las ecuaciones Hartree-Fock, también lo satisfacen las soluciones OEP. La segunda es la conocida como teorema del virial para la energía de intercambio [GoPa-1985, LePe-1985] que establece que dicha energía

$$E_{xc} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta\in F}\int d\vec{q}d\vec{q'}\frac{\psi^*_\alpha(\vec{q})\psi^*_\beta(\vec{q'})\psi_\beta(\vec{q})\psi_\alpha(\vec{q'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} \tag{2.5}$$

y la cantidad

$$E'_{xc} = \int d\vec{r}\rho(\vec{r})\vec{r}\cdot\vec{\nabla}V_x(r), \tag{2.6}$$

son iguales para la solución exacta de la aproximación de campo medio óptimo.

Una tercera propiedad es que la energía monoparticular del orbital ocupado menos ligado que proporciona el potencial medio óptimo exacto, es igual a la que se obtiene con la correspondiente aproximación HF. Concretamente, se puede demostrar [KLI-1990] que la energía monoparticular Hartree-Fock

$$\epsilon_\alpha = I_\alpha + \sum_{\beta\in F}(J_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta}) \tag{2.7}$$

para el último orbital ocupado, calculando las integrales monoparticulares a uno y dos cuerpos I, J y K con los vectores OEP, es igual a la correspondiente energía monoparticular OEP. Las energías monoparticulares para el resto de los orbitales ocupados OEP no cumplen esta condición.

Señalemos finalmente que la solución numérica de estas ecuaciones, que denotaremos como NOEP, fue abordada por primera vez por Talman y Shadwick [TaSh-1976] en el estudio del estado fundamental de los átomos C, Ne y Al. El primer estudio sistemático para los átomos neutros desde el helio al radon en aproximación monoconfiguracional fue realizado por Aashamar, Luke y Talman [ALT-1978], obteniendo resultados muy próximos a los Hartree-Fock, con desviaciones en la energía total inferiores a 0.001 hartree en los átomos ligeros y de 0.01 hartree en medios y pesados. Sin embargo, en estos trabajos la precisión numérica de los resultados era de unas cifras significativas inferior a la obtenida en los cálculos HF. Poco después se analiza la posibilidad de utilizar potenciales medios dependientes del momento angular monoparticular y su extensión para considerar vectores multiconfiguracionales, concretamente sobre los átomos de carbono y magnesio [ALT-1979, ALT-1981]. A pesar de que la aproximación OEP es eficiente, la solución numérica de las mismas presenta dificultades técnicas similares a la correspondiente solución Hartree-Fock, y no se desarrolla el uso práctico de la misma.

El desarrollo de la teoría del funcional de la densidad ha atraído de nuevo la atención sobre el OEP, visto ahora como herramienta teórica que proporciona una forma del potencial de intercambio [PKG-2006]. Con este objetivo se buscan formas simplificadas de la aproximación que pasan por la parametrización del potencial medio, aunque siempre centrado en la parte de intercambio del mismo y no proponiendo una parametrización global del método [FrYu-1998, CoNe-2001, YaWu-2002]. La parametrización del potencial medio supone una simplificación técnica importante. También se han desarrollado aproximaciones numéricas más refinadas para la solución del problema atómico y su extensión al problema molecular [WPCMV-1990, EnVo-1993, EHD-2000, Talm-2000, HaSa-2004, MKK-2009].

2.1.1. Aproximación relativista ROEP.

La descripción de los estados estacionarios atómicos mediante un tratamiento relativista puede ser llevado a cabo de forma similar al esquema no-relativista, teniendo en cuenta que en este caso la dinámica del sistema viene definida por el hamiltoniano atómico relativista. La forma del hamiltoniano y de los elementos básicos necesarios para desarrollar una aproximación relativista se describen en el apéndice A.

En la extensión de la aproximación OEP al tratamiento relativista (ROEP), los vectores estado (en este caso espinores) son autoestados de un potencial medio local $V_e(r)$. El estado atómico se construye con los espinores monoparticulares solución de la ecuación de Dirac monoparticular

$$h_D^{(0)} \mid \psi\rangle \quad = \quad \epsilon_\psi \mid \psi\rangle. \tag{2.8}$$

con

$$h_D^{(0)} \quad = \quad c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + c^2\beta + V_e(r), \tag{2.9}$$

y siendo β y $\vec{\alpha}$ las matrices de Dirac. De nuevo, como en el caso no-relativista, el potencial medio óptimo se fija variacionalmente exigiendo que el valor esperado del hamiltoniano total relativista, en el estado atómico considerado, sea mínimo, siendo las ecuaciones básicas que se han de resolver similares a las del caso no-relativista [STN-1989].
El desarrollo de esta aproximación ha estado asociada en general a la extensión relativista de la teoría del funcional de la densidad [EKBMD-1995, KEE-2008]. En este trabajo se explora una solución basada en una parametrización del potencial medio óptimo, utilizando la misma forma funcional propuesta en el caso no relativista [BGMS-2007].

2.2. Método POEP: aproximación OEP completamente parametrizada.

La parametrización de los elementos que intervienen en la aproximación de campo medio OEP y ROEP suponen una simplificación técnica importante. El primer estudio sistemático de las posibilidades que ofrece la parametrización simultánea del potencial medio y de los vectores monoparticulares en el OEP se realizó bastante después de los primeros cálculos OEP [SGB-2003]. En esta aproximación, conocida como aproximación de campo medio óptimo parametrizado (POEP), además de utilizar una forma parametrizada para el potencial medio óptimo, se parametrizan los orbitales monoparticulares, como en la aproximación Roothaan-Hartree-Fock. En la aproximación POEP los coeficientes del desarrollo de cada uno de los estados monoparticulares en la base auxiliar elegida se obtienen como solución de la ecuación de Schrödinger de una partícula en el potencial medio óptimo.

La parametrización del potencial medio y de los vectores monoparticulares simplifica la solución práctica de las ecuaciones OEP. Es necesario, sin embargo, disponer de una parametrización eficiente tanto para el potencial medio como para los estados monoparticulares. Los estados monoparticulares se desarrollan en un conjunto auxiliar de funciones, $\phi_{\ell,k}(r)$, esto es

$$\mathcal{R}_{n\ell}(r) = \sum_{k=1}^{M_\ell} c_{n\ell,k}\phi_{\ell,k}(r). \tag{2.10}$$

En este trabajo se han utilizado las bases formadas por funciones de Slater, (Slater Type Orbitals, STO), que proporcionan resultados excelentes en la aproximación Roothaan-Hartree-Fock. Estos orbitales se definen como

$$\phi_{\ell,k}(n_{\ell,k}, \alpha_{\ell,k}; r) = N_{\ell,k} r^{n_{\ell,k}} e^{-\alpha_{\ell,k} r}. \tag{2.11}$$

Las cantidades $n_{\ell,k}$ toman siempre valores enteros no negativos, los parámetros $\alpha_{\ell,k}$ son reales y positivos y $N_{\ell,k}$ es una constante de normalización. Fijada la forma concreta de los orbitales, es decir el valor de los exponentes, $n_{\ell,k}$, y el número de orbitales STO, M_ℓ, que se utilizarán para cada onda parcial en cada estado atómico concreto, los parámetros $\alpha_{\ell,k}$ y $c_{n\ell,k}$ se fijan variacionalmente exigiendo que el valor esperado del hamiltoniano atómico sea mínimo en dicho estado. Tanto los $n_{\ell,k}$ como los M_ℓ se consideran como parámetros libres que se fijan exigiendo que haya convergencia en los resultados.

La parametrización del potencial medio es elemento clave en la aproximación POEP. La interpretación física que se puede dar al potencial medio sugiere la necesidad de imponer determinadas

limitaciones a la forma funcional que se utilice en su parametrización. El potencial medio que se desea construir pretende tener en cuenta la acción de la carga nuclear sobre cada electrón y el apantallamiento de dicha carga provocado por el resto de los electrones del átomo, en el estado que se considere. Esto significa que el comportamiento en el entorno del núcleo y a largas distancias es conocido. Así, si Z representa la carga nuclear en un átomo con N electrones, el potencial medio óptimo, $V_e(r)$, para un núcleo puntual debe cumplir que

$$\lim_{r\to 0} \; rV_e(r) = -Z \tag{2.12}$$

$$\lim_{r\to \infty} \; rV_e(r) = -(Z-N+1) \tag{2.13}$$

Una forma de verificar estas condiciones es escribiendo $V_e(r)$ como

$$V_e(r) = -\frac{1}{r}\left[Z-N+1+(N-1)f(r)\right] \tag{2.14}$$

con las condiciones de que $f(r)$ tienda a cero cuando r tienda a infinito y $f(0)=1$. En [SGB-2003] se propone como parametrización de la función auxiliar $f(r)$ la forma

$$f(r) = \sum_{k=1}^{N_f} c_k r^{m_k} e^{-\beta_k r} \tag{2.15}$$

donde los m_k son enteros no negativos. Además se exige que

$$\sum_{k=1}^{N_f} c_k \delta_{m_k,0} = 1. \tag{2.16}$$

para que se verifique la relación $f(0)=1$. Los coeficientes c_k y los exponentes β_k son parámetros libres que se fijan variacionalmente con la única restricción de que los valores β_k sean positivos. También se consideran como parámetros libres el número de funciones, N_f, y los exponentes m_k que se utilizan en la parametrización.

En el caso de átomos pesados los efectos de una distribución no puntual de la carga nuclear puede ser importante. Aunque el efecto puede ser valorado perturbativamente, también puede incluirse directamente en la aproximación modificando la parametrización del potencial medio en las proximidades del núcleo. Así, si se considera el núcleo esférico de radio R y la carga eléctrica Z distribuida uniformemente en el mismo, el potencial medio adecuadamente parametrizado es

$$V_e(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{2R}\left(3-\frac{r^2}{R^2}\right) & r<R \\ -\frac{1}{r}\left[Z-N+1+(N-1)f(r)\right] & r\geq R \end{cases} \tag{2.17}$$

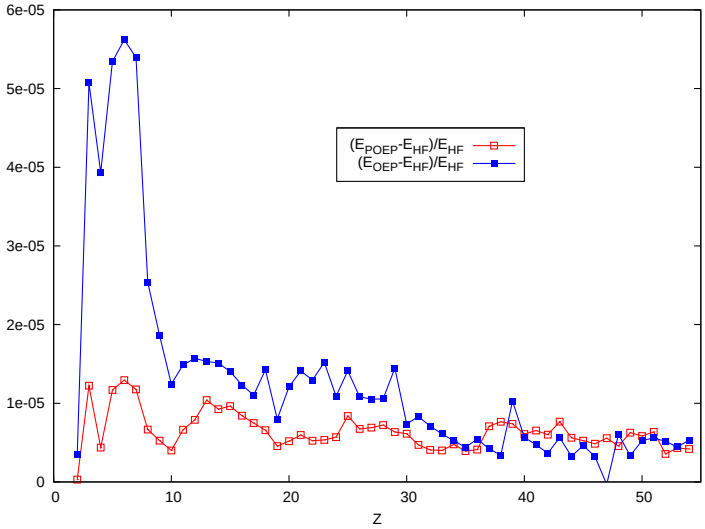

Figura 2.1: Diferencias relativas $(E_{OEP} - E_{HF})/E_{HF}$ y $(E_{POEP} - E_{HF})/E_{HF}$, donde E_{HF}, E_{OEP} y E_{POEP} son las energías totales obtenidas con las aproximaciones HF, OEP y POEP respectivamente, para el estado fundamental de los átomos desde el litio al xenon [SGB-2004].

Uno de los parámetros libres en $f(r)$ se fija exigiendo continuidad en la superficie del núcleo, $r = R$. Para el radio nuclear se ha tomado $R = 2{,}2677\ 10^{-5}\ A^{1/3}$ unidades atómicas, siendo A el número másico del núcleo atómico.

Un estudio exhaustivo de la energía del estado fundamental de los átomos desde el helio al xenon [SGB-2004], utilizando una aproximación monoconfiguracional y carga nuclear puntual, muestra que con esta aproximación parametrizada para el OEP se logran resultados similares a los que se obtienen con la aproximación numérica, incluso más próximos a los correspondientes resultados Hartree-Fock para los átomos más ligeros. En la Figura 2.1 se muestran las desviaciones relativas respecto de los resultados HF monoconfiguracionales de los resultados obtenidos con el POEP y la solución numérica de las ecuaciones OEP.

Los resultados obtenidos con el POEP respecto del NOEP proporcionan una interesante paradoja. Efectivamente, la aproximación OEP en cualquiera de sus aproximaciones mantiene el carácter variacional de sus resultados. Entonces, dado que la aproximación POEP debe ser, en principio, una aproximación a la solución exacta de las ecuaciones OEP que se supone proporciona la solución numérica de las mismas, las energías que se logren con la aproximación parametrizada deberían ser cotas superiores a las que proporciona la correspondiente solución numérica. Los resultados mostrados en la Figura 2.1 violan apreciablemente este comportamiento en la mayoría de los casos.

En la solución de esta contradicción se encuentra el origen del desarrollo de la aproximación NPOEP, que se describe en el siguiente apartado, así como su generalización al caso relativista, que son las dos contribuciones principales del presente trabajo usando vectores no correlacionados.

2.2.1. Aproximación de potencial efectivo óptimo numérico-parametrizada.

El punto más delicado desde el punto de vista técnico en la solución numérica de las ecuaciones OEP, es la necesidad de resolver la ecuación integral que acopla el potencial medio con la ecuación diferencial que determina los vectores monoparticulares. La parametrización del potencial medio evita la solución de la ecuación integral de forma que la resolución de la ecuación de Schrödinger para el potencial medio óptimo puede llevarse a cabo, bien parametrizando los vectores monoparticulares (POEP), bien resolviendo numéricamente la correspondiente ecuación diferencial. Esta segunda opción, que se ha denominado NPOEP en el caso no-relativista y RNPOEP en el relativista, debe proporcionar, en principio, una solución intermedia entre la solución exacta de las ecuaciones OEP y la solución POEP para el caso no-relativista.

Centrándonos en el caso no-relativista, los vectores monoparticulares óptimos se obtienen resolviendo la ecuación diferencial para el potencial medio y, posteriormente, calculando el valor esperado del hamiltoniano total en el estado atómico construido con estos vectores para minimizar dicho valor. En la aproximación POEP el problema numérico se resuelve algebraicamente de forma sencilla y eficiente, mientras que en la aproximación NPOEP es necesario integrar numéricamente de forma eficiente la ecuación diferencial.

Para lograr una precisión numérica aceptable (ocho o más dígitos) al abordar la solución numérica se ha de tener muy en cuenta la dependencia radial en los vectores monoparticulares. Se puede comprobar que, sobre todo a partir de átomos con $Z > 20$, el rango de variación de las funciones radiales de los estados monoparticulares ligados es muy diferente. A modo de ejemplo, en la Figura 2.2 se muestran las funciones radiales para el estado fundamental del átomo de hierro. Para lograr una buena representación numérica de todas las funciones es necesario utilizar un paso en la variable radial muy pequeño que permita obtener resultados precisos cuando se aborda el cálculo de valores esperados, especialmente el del hamiltoniano total que involucra integrales dobles. Pero un paso pequeño supone utilizar un número de puntos tabulares muy grande y tiempos de cálculo elevados. Este problema también está presente al resolver numéricamente las ecuaciones HF [Froe-1977]. En el HF se ha comprobado que se logra una solución eficaz del problema cambiando a la variable logarítmica, $t = ln(r)$, que hace corresponder el intervalo $[0, 1]$ con el $(-\infty, 0]$ y el $[1, \infty)$ con el $[0, \infty)$. Con esto, la zona cercana al núcleo se amplía en un

rango similar a la zona de distancias medias y largas, de manera que todas las funciones radiales toman sus valores significativos prácticamente en la misma región. Con la variable logarítmica se muestrea de forma eficaz la coordenada radial sin utilizar un número excesivamente elevado de puntos tabulares, lo que permite que la integración se realice eficientemente utilizando métodos estándar como la regla de integración de Newton a cinco puntos utilizada en este trabajo. En la Figura 2.2 se aprecia el efecto de esta transformación sobre los estados monoparticulares del átomo de hierro.

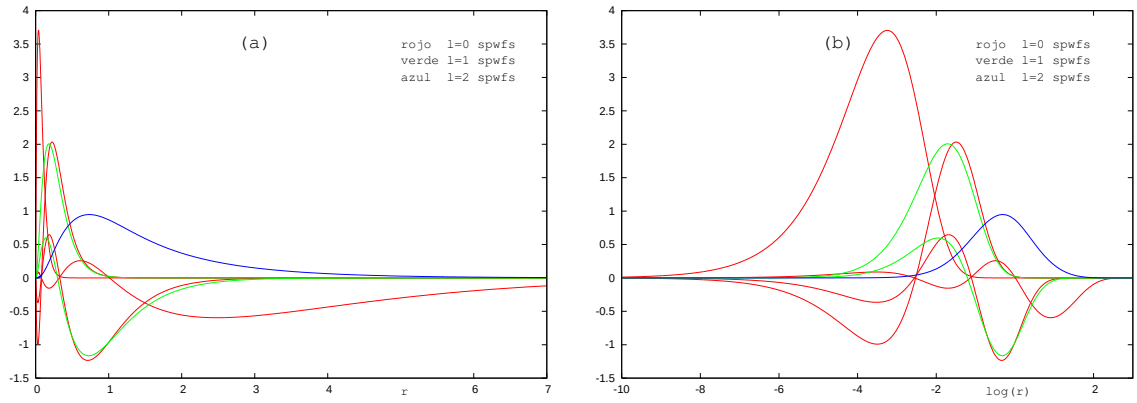

Figura 2.2: Funciones radiales monoparticulares no relativistas para el estado fundamental del átomo de hierro ($[Ar]4s^2 3d^6 : {}^5D$), obtenidas con la aproximación NPOEP. (a) Representación en función de la distancia al núcleo r. (b) Representación en función de $\ln(r)$.

Evidentemente, no es posible realizar una discretización que permita mantener un paso tabular constante simultáneamente en las variables logarítmica y radial. Efectivamente, si el paso en la variable logarítmica t es h, y los punto tabulares son t_k, los puntos tabulares en la variable r serán $r_k = e^{t_k}$ y

$$r_{k+1} - r_k \quad = \quad e^{t_{k+1}} - e^{t_k} = e^{t_k}\left[e^h - 1\right]. \tag{2.18}$$

Tabular los orbitales monoparticulares en variable logarítmica exige integrar la ecuación diferencial también en dicha variable, como se hace usualmente en el HF. En este trabajo se ha optado, sin embargo, por resolver la ecuación diferencial directamente sobre la variable radial en la que tiene una forma más sencilla que en la variable logarítmica, aunque esto obliga a disponer de un método eficiente de integración de la ecuación diferencial cuando se trabaja con paso no constante. El método de prolongación analítica sucesiva, MPAS, es una técnica que proporciona gran precisión en la solución de ecuaciones diferenciales [HoSt-1985, Hodg-1988b, Hodg-1988a, BGP-1995], y para su utilización en la solución numérica de la ecuación de Schrödinger sólo es necesario tener una representación analítica del potencial. Con esta técnica, la distancia de un

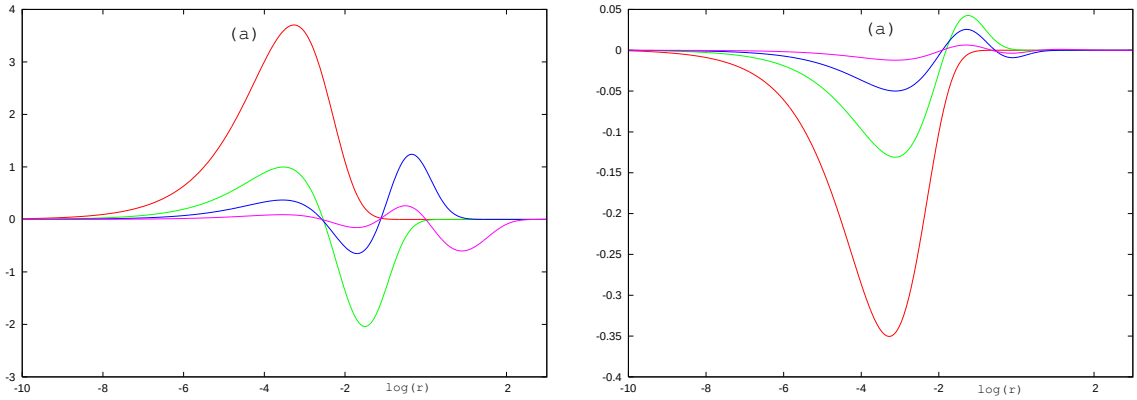

Figura 2.3: Funciones monoparticulares relativistas con $\ell = 0$ para el estado fundamental del átomo de hierro ($[Ar]4s^2 3d^6 : {}^5D_4$), obtenidas con la aproximación RNPOEP. (a) Representación de la componente grande en función de $\ln(r)$. (b) Representación de la componente pequeña en función de $\ln(r)$.

punto tabular al siguiente puede cambiar arbitrariamente sin que esto influya en la eficacia del método. En nuestro problema se resuelve la ecuación diferencial en la variable radial recorriendo los puntos tabulares r_k y, posteriormente, se cambia a la variable $t = ln(r)$ para calcular las integrales involucradas en el cálculo del valor esperado del hamiltoniano atómico. Además, es interesante destacar que el MPAS permite imponer exactamente la condición de contorno en $r = 0$, aunque en las integrales no se podrá incluir este punto. En el apéndice B se resumen los aspectos necesarios de la aproximación MPAS para resolver la ecuación diferencial en este caso y en el relativista.

El problema técnico que se plantea en el caso relativista es similar al planteado en el no relativista, aunque ahora hay que resolver un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas para determinar la forma radial de las componentes grande y pequeña de los espinores monoparticulares. La solución de este problema, como se indica en el apéndice B, se resuelve eficazmente utilizando el MPAS. Las integrales involucradas en el cálculo del valor esperado del hamiltoniano relativista del átomo son numéricamente similares a las que se deben resolver en el caso no relativista. Así, la componente grande de los espinores toma prácticamente los mismos valores que las correspondientes funciones radiales de los vectores monoparticulares no relativistas, y la componente pequeña tiene dependencias similares aunque varios órdenes de magnitud menores que las componentes grandes en átomos ligeros, aumentando su magnitud respecto a la componente grande conforme aumenta Z. En la Figura 2.3 se muestran las componentes grande y pequeña para $\ell = 0$, correspondientes a las solución óptima para el átomo de hierro en la coordenada logarítmica.

h	r_∞	E	V_n	V_{ee}
		Ar		
POEP	∞	-526.81404883278	-1255.08916210320	201.46106447928
0.1	15.417	-526.813963412530	-1255.089166672909	201.461152037094
0.05	15.417	-526.814047401703	-1255.08916210321	201.461065910366
0.01	15.417	-526.814048832610	-1255.08916210316	201.461064479426
0.005	15.494	-526.814048832693	-1255.08916210316	201.461064479342
0.001	15.479	-526.814048832694	-1255.08916210316	201.461064479340
		Xe		
POEP	∞	-7232.10805808363	-17163.1432926282	2698.92718791265
0.1	16.961	-7232.10551856447	-17163.1425744470	2698.92927774725
0.05	17.830	-7232.10802319928	-17163.143292624	2698.92722279475
0.01	17.830	-7232.10805807975	-17163.143292624	2698.92718791425
0.005	17.919	-7232.10805808134	-17163.143292624	2698.92718791267
0.001	17.884	-7232.10805808138	-17163.143292624	2698.92718791263

Tabla 2.1: Test sobre las integrales a uno y dos cuerpos. Se compara con los resultados analíticos del POEP. El primer punto de integración se toma en $r_1 = 10^{-8}$ unidades atómicas.

2.3. Convergencia de las aproximaciones NPOEP y RNPOEP con MPAS

En la aproximación numérico-parametrizada que se propone hay dos aspectos que se resuelven numéricamente con técnicas independientes: la ecuación diferencial asociada al potencial medio se resuelve utilizando el método de prolongación analítica sucesiva, MPAS, y las integrales a uno y dos cuerpos se calculan numéricamente con una regla de Newton de cinco puntos después de cambiar a la variable logarítmica. Es necesario realizar un estudio de convergencia de las cantidades calculadas en función del paso de integración. También es libre la elección del primer punto tabular después del origen ya que las integrales se calculan a partir de este punto, así que su elección puede influir en el valor numérico de las mismas. Recordemos, sin embargo, que el punto del origen sí se incluye en la solución de la ecuación diferencial mediante el MPAS.

La eficacia de la regla de Newton de cinco puntos en el cálculo de las integrales radiales a uno y dos cuerpos involucradas en el cálculo de valor esperado del hamiltoniano se puede valorar utilizando la aproximación POEP, ya que en esta aproximación las integrales se determinan analíticamente y se pueden tomar como referencia. Para realizar el test en un caso concreto, se ha calculado con la aproximación NPOEP utilizando el potencial medio óptimo fijado con la aproximación POEP. De esta forma se determina el valor de r_∞ y los puntos tabulares a utilizar. Las integrales se calculan numéricamente utilizando las funciones radiales que proporciona la aproximación POEP. Se muestra el test numérico realizado sobre el estado fundamental de los átomos de argon y xenon variando el paso de integración en la variable logarítmica. Un resumen

de los resultados para el valor de la energía total, la energía de interacción de los electrones con el núcleo, que involucra integrales a un cuerpo, y la energía de interacción electrón-electrón, que involucra integrales a dos cuerpos, se muestra en la Tabla 2.1. El comportamiento global para los dos átomos estudiados es similar. Destacar en primer lugar que el tamaño del paso influye sólo ligeramente en el valor de r_∞. Las energías a un cuerpo correspondientes a la interacción con el núcleo se aproximan excelentemente con pasos $h \leq 0{,}05$, lográndose hasta 12 cifras significativas coincidentes con el resultado analítico. Para las integrales a dos cuerpos se logra una precisión similar para pasos ligeramente menores, $h \leq 0{,}01$. En la energía total, con paso $h = 0{,}05$, se consigue un acuerdo con el resultado analítico hasta las diezmilésimas de hartree, siendo una precisión aceptable para llevar a cabo la búsqueda de mínimos. Aunque no es posible hacer un test similar para la aproximación relativista (RNPOEP) es de esperar que el comportamiento sea paralelo ya que la forma de las integrales radiales a uno y dos cuerpos es similar a las analizadas en el caso no relativista.

h	r_∞	E	V_n	V_{ee}
NPOEP: Ar				
0.005	15,65	-526.810913609839	-1255.1426883303	201.52153344422
0.01	15,57	-526.810913614075	-1255.1426897434	201.52153407348
0.05	15,42	-526.810912157736	-1255.1426829386	201.52153698471
0.1	15,42	-526.810828877160	-1255.1425927003	201.52161904987
NPOEP: Xe				
0.005	17,92	-7232.00739689844	-17162.806593884	2698.8577705686
0.01	18,01	-7232.00739645662	-17162.806608505	2698.8577585050
0.05	17,83	-7232.00736063201	-17162.805785673	2698.8577608830
0.1	16,96	-7232.00522968080	-17162.803494563	2698.8600989924
RNPOEP: Ar				
0.005	16,70	-528.677782844707	-1263.2204407278	202.06834272789
0.01	16,87	-528.677782840790	-1263.2204400773	202.06834270234
0.05	17,04	-528.677781411585	-1263.2201588989	202.06834397811
0.1	17,04	-528.677700179827	-1263.2199296830	202.06842277942
RNPOEP: Xe				
0.005	20,31	-7446.86776486822	-18114.645299686	2753.1953458939
0.01	20,31	-7446.86776378920	-18114.645216775	2753.1952631261
0.05	20,72	-7446.86773430393	-18114.536860048	2753.1954447415
0.1	20,72	-7446.86597499648	-18114.438604514	2753.1973587770

Tabla 2.2: Convergencia de los resultados obtenidos con NPOEP y RNPOEP en función del paso en la variable logarítmica h. Se realiza el estudio con los átomos de argon y xenon en la aproximación de núcleo finito.

El MPAS, utilizado en la integración de la ecuación diferencial radial asociada al potencial medio, es el segundo elemento numérico cuyo comportamiento es necesario valorar. Conviene recordar que la integración de la ecuación diferencial se realiza con paso variable y se inicia en $r = 0$, lo que es posible ya que se tiene una representación analítica del potencial. Así pues, la única

N_f	$(m_k, c_k, \beta_k), k = 1, N_f$	E
	Be	
2	(0,1.,0.937),(1,-0.898,1.520)	-14.57161
3	(0,1.,1.015),(1,-1.030,5.494),(2,-1.785,2.366)	-14.57192
4	(0,1.,1.039),(1,-0.114,1.021),(2,-13.974,3.969),(3,65.307,6.266)	-14.57226
5	(0,1.,1.011),(1,-0.459,1.848),(2,-7.406,2.200),(3,41.548,3.137), (4,-67.025,4.105)	-14.57235
6	(0,1.,1.132),(1,-0.649,2.479),(2,-0.0540,2.186),(3,-22.038,3.167), (4,139.514,4.136),(5,-233.105,5.115)	-14.57239
	Ne	
2	(0,1.,1.878),(1,-0.766,3.212)	-128.54297
3	(0,1.,2.710),(1,0.300,1.670),(2,-5.211,10.639)	-128.54405
4	(0,1.,3.687),(1,1.143,1.727),(2,-2.833, 6.545),(3,-1.919,2.929)	-128.54472
5	(0,1.,2.880),(1,0.0515,0.929),(2,7.540,3.924),(3,-73.804,5.887), (4,214.392,7.682)	-128.54522
6	(0,1.,2.860),(1,0.644,0.952),(2,5.800,5.514),(3,-33.542,5.368), (4,27.459,5.313),(5,526.444,9.610)	-128.54527

Tabla 2.3: Energía total para el estado fundamental de los átomos de berilio y neon obtenidas con distintas parametrizaciones del potencial efectivo en aproximación NPOEP. Se dan los valores de los parámetros que definen la función f(r). Las energías OEP para ambos átomos son: $E_{OEP}(Be) = -14{,}57245$ y $E_{OEP}(Ne) = -128{,}5455$ en unidades atómicas.

libertad en la aplicación del MPAS está en el tamaño del paso en la variable logarítmica h. Un test sobre el comportamiento de la aproximación trabajando con distintos valores del paso h sobre las mismas cantidades que en el estudio anterior y sobre los mismos átomos de argon y xenon se muestra en la Tabla 2.2, donde se resumen los resultados obtenidos para ambos átomos en la aproximación de núcleo finito. Se han tomado como resultados de referencia los obtenidos con paso h=0.005 en la variable logarítmica. El comportamiento en ambos átomos, tanto en la aproximación no relativista como en la relativista, es similar. Con paso h=0.05 se obtienen para la energía total ocho cifras significativas coincidentes con el cálculo de referencia, siendo por tanto un paso adecuado para realizar la minimización. En la práctica se trabajará con este paso y, tras la obtención del mínimo, se calculará con paso h=0.01. La precisión que se logra para las energías de interacción electrón-electrón y de interacción electrón-núcleo, especialmente en esta última, es ligeramente menor que la obtenida para la energía total.

Queda, por último, establecer la capacidad de la expresión funcional propuesta como parametrización del potencial medio para reproducir adecuadamente su forma. En el análisis se tienen como referencia los resultados obtenidos en la aproximación numérica, NOEP, por Aashamar, Luke y Talman [ALT-1978] que se pueden considerar como exactos. Las energías totales constituyen cotas inferiores a las que se obtienen con cualquier parametrización del potencial medio con la aproximación NPOEP.

El estudio de convergencia se ha realizado sólo en la aproximación NPOEP, al comprobarse que los potenciales óptimos obtenidos en la aproximación no relativista son muy buenas aproximaciones a los relativistas en todos los sistemas atómicos estudiados [BGMS-2007]. El análisis se

ha realizado sobre el estado fundamental de los átomos berilio y neon.
Concretamente, en la Tabla 2.3 se ha analizado la convergencia de los resultados en función del número de monomios utilizados en la parametrización de la función $f(r)$ dada por la ecuación (2.15), tomando distintas combinaciones para los exponentes. Los resultados muestran que la energía total, en ambos átomos, depende poco del tipo de monomios que se utilicen y la convergencia con el número de ellos es bastante rápida. Así, ya con sólo dos monomios se tiene una aproximación a la energía NOEP con un error relativo del 0.006 % en el berilio y del 0.002 % en el neon. Al aumentar el número de monomios se observa una convergencia monótona al valor de la energía óptima, y con seis monomios, que es la mejor aproximación estudiada, se ha conseguido una precisión un orden de magnitud superior a la obtenida con dos monomios, con un error relativo del 0.0004 % para el berilio y un 0.0002 % para el neon.

Con esta parametrización para el potencial óptimo se logra una forma funcional muy próxima a la forma considerada como exacta de Aashamar Luke y Talman. Las diferencias son muy pequeñas y se manifiestan especialmente a medias distancias. En la Figura 2.4 se muestran las diferencias correspondientes a las funciones óptimas con dos y seis monomios para estos dos átomos. Se obtiene que la parametrización con seis monomios presenta un comportamiento cualitativo similar al obtenido con la parametrización con dos monomios aunque con diferencias un orden de magnitud menores, por lo que la convergencia observada en la energía se puede extender también a la forma del potencial medio. Los valores de las diferencias en todos los puntos son inferiores al 1 % en el caso del berilio y del 0.1 % en el caso del neon. Comparando las diferencias en la función $f(r)$ para los dos átomos se observa que el comportamiento de la parametrización del potencial medio mejora con el número de electrones del átomo. En la Figura 2.4 se muestra además, para ambos átomos, la diferencia con la mejor parametrización POEP, que tiene un comportamiento global similar al encontrado para las parametrizaciones NPOEP aunque como se comentará posteriormente, los resultados para la energía son ligeramente diferentes.

2.4. Correcciones perturbativas en la aproximación de campo medio óptimo.

En la aproximación de potencial efectivo óptimo se han puesto de manifiesto muchos elementos comunes entre la aproximación no-relativista y relativista. Existen, sin embargo, diferencias que distancian ambas aproximaciones. Estas diferencias se hacen especialmente relevantes cuando los vectores o espinores proporcionados por estas aproximaciones se utilizan como base en aproximaciones más elaboradas. La principal dificultad está en que el hamiltoniano relativista atómico no está acotado inferiormente. La segunda diferencia importante es de carácter técnico y

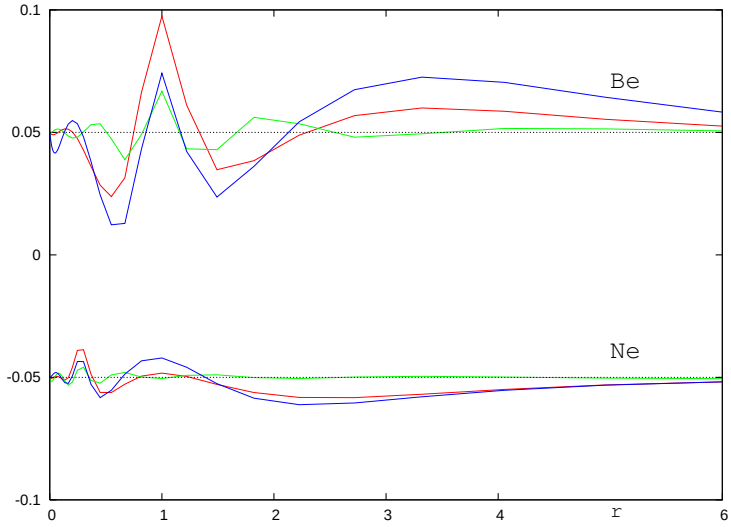

Figura 2.4: Diferencias entre la función $f(r)$ obtenida con la aproximación OEP [ALT-1978], y las obtenidas con NPOEP con dos (línea roja) y seis monomios (línea verde) para los átomos de berilio y neon. Se representa también la misma diferencia obtenida con la aproximación POEP (línea azul).

está asociada a la dificultad que supone trabajar con los espinores, al combinarlos con elementos que se pueden incorporar en aproximaciones más elaboradas, como por ejemplo al incluir las correlaciones dinámicas. Estas diferencias dan valor a la posibilidad de estimar los efectos relativistas perturbativamente a partir de la aproximación de campo medio óptimo no-relativista. Para ello basta con utilizar la generalización al caso atómico de la aproximación de Pauli de la ecuación de Dirac para un electrón. Esta aproximación proporciona los efectos relativistas como suma de un conjunto de términos correctivos al hamiltoniano de estructura diversa. En nuestro caso, la contribución de los mismos se evalúa utilizando teoría de perturbaciones de primer orden tomando como vectores estado los determinados con la aproximación de campo medio óptimo no-relativista. Junto con estas correcciones es necesario incluir, dado que las correcciones pueden ser del mismo orden, también perturbativamente los efectos debidos a la estructura del núcleo.

2.4.1. Correcciones relativistas de primer orden al hamiltoniano atómico.

Para la obtención de una forma aproximada de hamiltoniano atómico relativista se pueden seguir diferentes estrategias, siendo las más relevantes las debidas a Itoh [Itoh-1965], Bethe y Salpeter [BeSa-1977], y Slater [Slat-1960]. La derivación de Itoh se basa en el estudio de un sistema de electrones en un campo electromagnético estático, construyendo el hamiltoniano atómico según la electrodinámica cuántica para el caso en el que la velocidad de los electrones sea suficientemente pequeña comparada con la velocidad de la luz. La derivación realizada por Bethe y Salpeter, en cambio, parte de la generalización de la ecuación de Breit que describe la dinámica

relativista de dos electrones en el seno del campo electrostático asociado a la carga del núcleo, y utilizan un desarrollo similar al seguido en la aproximación de Pauli para el hamiltoniano de Dirac para un electrón en un campo electrostático. Por último la derivación de Slater está basada en consideraciones clásicas.

Aunque el hamiltoniano obtenido por Itoh tiene una pequeña diferencia respecto a los obtenidos por Bethe y Salpeter y por Slater, la derivación a partir de la electrodinámica cuántica es más apropiada desde un punto de vista de la comprensión unificada de las leyes básicas que gobiernan la naturaleza y, aunque ligeramente diferentes, el valor medio total coincide en todos los casos. Se utilizará en este trabajo el hamiltoniano derivado por Itoh, excluyendo todos los términos asociados a la presencia de un campo magnético externo al átomo. Si denotamos como $\vec{r}_j$, $\vec{p}_j$, y $\vec{s}_j$ la posición, el momento y el espín de electrón j-ésimo y r_{ij} la distancia entre los electrones i,j, el hamiltoniano, incluyendo las correcciones relativistas agrupadas en dos bloques según sean diagonales en acoplamiento LS (h_{LS}) o no (h_{FS}), se puede escribir en la forma

$$H = H_{nr} + h_{LS} + h_{FS}. \tag{2.19}$$

El primer sumando corresponde al hamiltoniano no-relativista, que en aproximación de núcleo puntual es

$$\begin{aligned} H_{nr} &= T + V_{en} + V_{ee} \\ &= \sum_j \frac{1}{2m}\vec{p_j}^{\,2} - \sum_j \frac{Ze^2}{r_j} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned} \tag{2.20}$$

Los siguientes dos sumandos de la ecuación (2.19) son correcciones relativistas. En el primer sumando, h_{LS}, se incluyen los términos diagonales en acoplamiento LS y se suele separar en la forma

$$h_{LS} = h_{p^4} + h_{Dw1} + h_{Dw2} + h_{ssc} + h_{oo} \tag{2.21}$$

con

$$h_{p^4} = -\frac{1}{8m^3c^2}\sum_j \vec{p_j}^4, \tag{2.22}$$

$$h_{Dw1} = -\left(\frac{Z\pi e^2\hbar^2}{2m^2c^2}\right)\sum_j \delta(\vec{r}_j), \qquad h_{Dw2} = -\left(\frac{\pi e^2\hbar^2}{m^2c^2}\right)\sum_{j<k}\delta(\vec{r}_{jk}) \tag{2.23}$$

$$h_{ssc} = -\left(\frac{8\pi e^2}{3m^2c^2}\right)\sum_{j<k}\delta(\vec{r}_{jk})\vec{s}_j\cdot\vec{s}_k \tag{2.24}$$

$$h_{oo} = -\frac{e^2}{2m^2c^2}\sum_{j<k}\left[\frac{(\vec{p}_j\cdot\vec{r}_{jk})(\vec{r}_{jk}\cdot\vec{p}_k)}{r_{jk}^3} + \frac{\vec{p}_j\cdot\vec{p}_k}{r_{jk}}\right] \tag{2.25}$$

El primero de los hamiltonianos correctivos, h_{p^4}, se asocia con la corrección relativista a la energía cinética del electrón, los dos siguientes sumandos, h_{Dw1} y h_{Dw2}, son las correcciones de Darwin a uno y dos cuerpos cuyo origen se asocia a la difusión de la carga de los electrones que provoca una modificación de las interacciones electrostáticas. La corrección h_{oo} es la interacción de cada uno de los electrones con el campo magnético creado por el movimiento orbital del resto de electrones [Darw-1920], mientras que la corrección h_{ssc} corresponde a la interacción de contacto entre los momentos magnéticos asociados a los espines electrónicos.

En el sumando h_{FS} de la ecuación (2.19) se incluyen las correcciones relativistas que provocan el desdoblamiento del término ya que su contribución depende del momento angular total del estado. El sumando corresponde a la interacción magnética del espín de cada electrón con el campo eléctrico y magnético que sienten debido a su movimiento orbital alrededor de la carga nuclear y alrededor de cada uno de los demás electrones, más la interacción dipolar entre los momentos magnéticos asociados a los espines electrónicos (h_{ssd}). Explícitamente estas dos contribuciones se pueden escribir como

$$h_{FS} = h_{so1} + h_{so2} + h_{ssd} \tag{2.26}$$

$$h_{so1} = \frac{eZ}{2m^2c^2}\sum_j \frac{1}{r_j^3}\vec{s}_j\cdot[\vec{r}_j\times\vec{p}_j] \tag{2.27}$$

$$h_{so2} = -\frac{e^2}{2m^2c^2}\sum_{j\neq k}\frac{1}{r_{jk}^3}(2\vec{s}_j+\vec{s}_k)\cdot[\vec{r}_{kj}\times\vec{p}_k] \tag{2.28}$$

$$h_{ssd} = -\frac{e^2}{m^2c^2}\sum_{j<k}\left[\frac{3(\vec{s}_j\cdot\vec{r}_{jk})(\vec{r}_{jk}\cdot\vec{s}_k)}{r_{jk}^5} - \frac{\vec{s}_j\cdot\vec{s}_k}{r_{jk}^3}\right] \tag{2.29}$$

El desarrollo propuesto por Itoh para incluir los efectos relativistas perturbativamente no es equivalente a la aproximación relativista de Dirac aunque, sin embargo, ambas aproximaciones

coinciden a orden $1/c^2$ si se incluye el término de Breit.

Efectivamente, en la aproximación de Dirac se consideran los electrones relativistas moviéndose en el seno de un potencial central y, si no se desprecia el término de Breit, se incluyen además los efectos relativistas asociados al intercambio de un fotón virtual. En esta descripción se consideran únicamente potenciales interelectrónicos efectivos a dos cuerpos, y el término de Breit se genera a partir de un desarrollo, hasta orden $1/c^2$, de este potencial para velocidades pequeñas respecto de la luz. Como los términos que involucran más de un fotón que se desprecian son de orden $(1/c^3)$ [Itoh-1965, LPS-1995], y la contribución de los potenciales a tres o más cuerpos también es pequeña [Mitt-1971], se puede concluir que el análisis del problema mediante la ecuación de Dirac es exacto hasta orden $1/c^2$.

Algunas correcciones originadas en la masa finita del núcleo son del mismo orden que las correcciones relativistas consideradas y es necesario incluirlas en una descripción más detallada del hamiltoniano atómico [Vese-1985]. El primer tratamiento general de los efectos de la estructura del núcleo en el espectro atómico lo realiza Stone [Ston-1961] y, posteriormente, Douglas [Doug-1972] hace una derivación más simple de los términos asociados al espín de los electrones. Las contribuciones más importantes, despreciando términos superiores a $1/M$, permiten escribir el hamiltoniano total en la forma

$$\begin{aligned} H &= \left(1-\frac{m}{M}\right)(T+V_{en}+V_{ee})+\left(1-\frac{3m}{M}\right)(h_{LS}+h_{FS}) \\ &\quad +\frac{1}{M}\sum_{j<k}\vec{p}_j\cdot\vec{p}_k+\frac{2m}{M}h_{so(1c)}+\frac{Ze^2}{m^2c^2}\frac{m}{M}\sum_{j\neq k}\frac{\vec{r}_j\times\vec{p}_k}{r_j^3}\cdot\vec{s}_j \end{aligned} \tag{2.30}$$

siendo M la masa del núcleo. En este trabajo no se consideran los dos últimos sumandos dependientes del espín y sólo se tiene en cuenta el término de polarización de masas

$$h_{SM} = \frac{1}{M}\sum_{j<k}\vec{p}_j\cdot\vec{p}_k \tag{2.31}$$

2.4.2. Correcciones relativistas en el OEP.

En este subapartado se muestra que el cálculo perturbativo de las distintas correcciones relativistas y de masa finita en los vectores estado que se construyen en la aproximación de campo medio óptimo, permite obtener resultados similares a los proporcionados por la aproximación Hartree-Fock, por lo que en este aspecto también se puede considerar el POEP como una aproximación de calidad similar al Hartree-Fock.

	B	Al	Ga	In	Tl
E_T	-24.533437	-242.28372	-1941.33428	-5868.02684	-20037.97186
$E_{T,Fraga}$	-24.533289	-242.28170	-1941.20582	-5868.688 [1]	-20038.65 [1]
$E_{T,KOGA}$	-24.533726	-242.28247	-1941.24497	-5867.97345	-20033.12706
E_{np}	-24.528774	-241.87419	-1923.25194	-5740.13313	-18961.76432
$E_{np,Fraga}$	-24.529052	-241.87665	-1923.2602	-5740.172	-18961.83
$E_{np,KOGA}$	-24.529063	-241.87673	-1923.2610	-5740.16925	-18961.8238
FS	2.26262(-5)	1.5473(-4)	1.0416(-3)	3.3519(-3)	8.7749(-3)
FS_{Fraga}	2.27817(-5)	1.41246(-4)	1.05707(-3)		
FS_{KOGA}	2.305971(-5)	1.421094(-4)	1.05669(-3)	2.6949(-3)	7.7672(-3)
LS	-5.99980(-3)	-0.41385	-18.09454	-127.91581	-1076.24817
LS_{Fraga}	-5.57753(-3)	-0.40934	-17.95776		
LS_{KOGA}	-5.99921(-3)	-0.41004	-17.99616	-127.8257	-1071.34287
SM	-2.18344(-5)	-7.1947(-4)	-3.8069(-3)	-8.4281(-3)	-1.8763(-2)
SM_{Fraga}	-1.8225(-5)	-7.2445(-4)	-3.8820(-3)	-8.6115(-3)	-1.8963(-2)
SM_{KOGA}	-2.2051(-5)	-7.17997(-4)	-3.79764(-3)	-8.3970(-3)	-1.8751(-2)

Tabla 2.4: Correcciones relativistas obtenidas con la aproximación de campo medio óptimo para el estado fundamental de los átomos B, Al, Ga, In y Tl. Se incluye la energía no relativista, E_{np}, y la energía total, E_T. [1]. Se compara con los resultados HF de Fraga et al[FSK-1976]. Se incluyen, además, resultados determinados directamente con los vectores monoparticulares que proporciona Koga [KTT-1993, KoTh-1993]

Como ejemplo para ilustrar el comportamiento apuntado se ha considerado el estado fundamental de los átomos del grupo del boro, esto es, boro, aluminio, galio, indio y talio. El importante cambio en el valor de Z permite valorar el comportamiento de la aproximación al cambiar la magnitud de las correcciones relativistas, que varían sensiblemente con Z. En la Tabla 2.4 se muestran los resultados obtenidos con los vectores óptimos de la aproximación POEP y los resultados Hartree-Fock de Fraga et al. [FSK-1976]. Además se incluyen resultados determinados directamente con los vectores monoparticulares que proporciona una aproximación Roothaan-Hartree-Fock [KTT-1993, KoTh-1993]. Los resultados de las dos aproximaciones Hartree-Fock, el primero basado en un Hartree-Fock numérico y el segundo en uno parametrizado en términos de una base STO, se pueden considerar como resultados de referencia, aunque en algunos casos sean ligeramente diferentes. En la Tabla 2.4 se recogen además, para cada uno de los átomos, las energías correspondientes a los hamiltonianos perturbativos, h_{LS} (hamiltoniano de desplazamiento) que no depende del momento angular total, h_{FS} (hamiltoniano de desdoblamiento) y h_{SM} (polarización de masas) junto con la energía total no relativista y la que se obtiene tras sumarle todas las correcciones. Se comprueba que la corrección perturbativa más importante corresponde al hamiltoniano de desplazamiento, que es hasta cinco órdenes de magnitud mayor que las correcciones debidas a los otros dos hamiltonianos. Para esta corrección se ve que las diferencias relativas entre las energías obtenidas con el POEP y las obtenidas con las dos aproximaciones HF son inferiores al 10 por ciento, lo que supone desviaciones de 5 hartrees en el átomo

Términos	h_{p^4}	h_{Dw1}	h_{Dw2}	h_{ssc}	h_{OO}	h_{so1}	h_{so2}
POEP	-71.61005	52.97248	-0.29782	0.59564	0,245214	1.1740(-3)	-1.3233(-4)
Fraga	-71.33870	52.84791	-0.29785	0.59569	0.235189	1.05707(-3)	
RHF-KOGA	-71.42879	52.89007	-0.29781	0.59562	0,244751	1.19283(-3)	-1.36136(-4)

Tabla 2.5: Contribuciones detalladas de las distintas correcciones relativistas para el galio calculadas con los vectores POEP, los vectores HF numéricos de Fraga et al [FSK-1976] y los Roothaan-Hartree-Fock de Koga [KTT-1993, KoTh-1993]. En los resultados de Fraga se da la suma de h_{SSO1} y h_{SSO2}.

más pesado (Tl). Esto hace que el acuerdo en la energía total, tras la suma de las correcciones obtenidas con el POEP, y las aproximaciones HF sea peor que la que se tiene entre los resultados no relativistas POEP y HF. Esta desviación, aunque poco significativa cuando se compara con la energía total, sí puede tener importancia al calcular diferencias de energía, como por ejemplo en la determinación de potenciales de ionización, afinidades electrónicas o energías de estados excitados. Si bien es cierto que en el resto de átomos (B, Al, Ga y In) las desviaciones respecto a las HF son inferiores al 0,1 %, así que el acuerdo con la energía total mejora apreciablemente.

Para tener una idea más detallada de la magnitud de las correcciones relativistas, en la Tabla 2.5 se muestran los resultados para el galio, dando los valores de las diferentes contribuciones de los términos perturbativos que se han detallado en el subaparado anterior. Se comprueba que las correcciones h_{p^4} y el término de Darwin a un cuerpo son significativamente más importantes que el resto de las correcciones. El acuerdo con los resultados HF es aceptable en general y en algunos casos el acuerdo de los resultados POEP con los numéricos HF es mejor que con los resultados RHF. Las principales discrepancias se encuentran en las correcciones de mayor magnitud, h_{p^4} y el Darwin a un cuerpo, h_{Dw1}, aunque, al ser de signo contrario y de similar magnitud, estos valores se cancelan parcialmente. La contribución de estos dos términos depende fundamentalmente del valor de los vectores monoparticulares en las proximidades del núcleo, ya que, por ejemplo, al término de Darwin sólo contribuyen las ondas con $\ell = 0$ en $r = 0$, y no del promedio integral de los vectores monoparticulares en todo el espacio, y se deja sentir la menor precisión obtenida en los orbitales monoparticulares en la consideración punto a punto respecto de sus valores integrales. Hay que destacar que la desviación en los valores obtenidos para estos dos términos respecto a los valores HF crece al aumentar Z, mientras que el comportamiento de las demás correcciones es muy estable.

2.5. Mezcla de configuraciones.

La aproximación de campo medio óptimo discutida hasta el momento, tanto no-relativista como relativista, se ha limitado a una descripción monoconfiguracional del estado atómico. Además,

se ha considerado que el potencial medio es el mismo para todos los estados monoparticulares necesarios para la construcción de dicho estado atómico. La aproximación OEP y ROEP no-parametrizada o parametrizada puede generalizarse, sin dificultades añadidas, a estados construidos como mezcla de un número arbitrario de configuraciones. De igual forma, se puede considerar que el potencial medio dependa de las propiedades de los estados monoparticulares que se utilicen en la construcción del estado atómico, como por ejemplo del momento angular orbital de cada uno de ellos. Estos dos elementos se pueden incorporar de forma independiente al método.

2.5.1. Mezcla de configuraciones con OEP.

La mezcla de configuraciones es una herramienta fundamental en cualquier aproximación de partícula independiente, principalmente por ser el camino natural para mejorar la descripción de cualquier estado sin elementos ajenos a la aproximación pero, además, porque permite aplicar el principio variacional para cualquier estado excitado, obteniendo cotas superiores estrictas a las energías exactas de los mismos.

La idea central de la mezcla de configuraciones nace del principio de superposición interpretado en el marco de la aproximación de partícula independiente, explotando el carácter de base de los vectores estado generados dentro de la aproximación. Concretamente, se tiene en cuenta que un estado atómico dado, caracterizado por determinados valores del momento angular orbital y espín total en acoplamiento LS, o un valor de momento angular total en acoplamiento jj, se puede escribir como combinación lineal de vectores construidos con todas las posibles configuraciones que contengan algún término con los valores de momento angular del estado atómico considerado. Si $\mid \Psi_{LS}\rangle$ es el estado atómico de N electrones que se desea describir (todo lo que se expone a continuación sirve para cualquier esquema de acoplamiento), se puede escribir como

$$\mid \Psi_{LS}\rangle \quad = \quad \sum_k C_k^{LS} \mid \Phi_{LS,k}\rangle. \tag{2.32}$$

En nuestro caso los vectores $\mid \Phi_{LS,k}\rangle$ son construidos en la aproximación de partícula independiente dentro de una configuración determinada. La suma se extiende a todas las configuraciones de N partículas que tienen algún estado con los valores dados de L y S.

En cualquier aplicación práctica es necesario restringir la sumatoria a un número limitado de vectores, N_v. La solución óptima se obtiene, sea en la aproximación HF o con el OEP, trabajando como en el caso monoconfiguracional y considerando los coeficientes C_k^{LS} como parámetros libres. Al tomar variaciones sobre los coeficientes en el valor esperado del hamiltoniano en el vector

$\mid \Psi_{LS}\rangle$, se llega a un problema de autovalores en el espacio lineal abarcado por los N_v vectores incluidos en el desarrollo (2.32). Concretamente, las energías y vectores propios se obtienen como solución de la ecuación

$$\sum_{k=1}^{N_v} \{\langle \Phi_{LS,l} \mid H \mid \Phi_{LS,k}\rangle - E\delta_{lk}\} C_k^{LS} \quad = \quad 0 \tag{2.33}$$

La solución de este problema de autovalores proporciona N_v valores de la energía con sus correspondientes autovectores. En el proceso de optimización se deja libertad en los parámetros del potencial medio y, en consecuencia, en los vectores monoparticulares. El teorema de Hylleraas-Undheim-MacDonald [HyUn-1930, MacD-1933] establece que las energías solución de la ecuación (2.33) ordenadas en orden creciente son cotas superiores a los primeros N_v estados con momentos angulares totales L y S del hamiltoniano H. Esta propiedad permite utilizar cualquiera de los vectores solución de la ecuación (2.33) siguiendo los mismos criterios que en el caso monoconfiguracional. Así pues, el tratamiento multiconfiguracional permite mejorar no sólo la descripción del estado de menor energía con una determinada simetría del hamiltoniano, sino que es el camino mejor definido para aproximar los estados excitados con esta simetría manteniendo un control similar al que se tiene sobre la solución de menor energía al utilizar el principio variacional.

Las peculiaridades del problema atómico hace que la descripción monoconfiguracional proporcione una excelente aproximación a la solución exacta para el estado fundamental y también para los estados excitados, con una diferencia de energía respecto del valor exacto siempre por debajo del 0.5 %. Además, dado que estas diferencias de energía son parecidas para los estados próximos en energía, la energía de excitación está muy bien estimada en aproximaciones monoconfiguracionales. Sin embargo, recuperar la energía respecto del valor exacto exige de un gran número de configuraciones debido a la consabida lenta convergencia de los desarrollos multiconfiguracionales basados en cualquier aproximación de partícula independiente. No obstante, el comportamiento a nivel monoconfiguracional combinado con la estrategia multiconfiguracional permite lograr buenas estimaciones para las energías de excitación con un número reducido de configuraciones. Las dos cuestiones apuntadas, obtener energías totales lo más exactas posibles y determinar energías de excitación, conduce a dos formas distintas de utilizar la aproximación multiconfiguracional.

La aplicación práctica de la aproximación multiconfiguracional con la aproximación de potencial efectivo óptimo, relativista o no relativista, presenta algunas diferencias respecto de la aproximación monoconfiguracional, asociadas básicamente con las propiedades adicionales que cumple la solución exacta OEP y que se han exigido a las aproximaciones POEP, NPOEP y RNPOEP.

Así, por ejemplo, sólo es posible exigir de forma directa que la aproximación multiconfiguracional cumpla el teorema del virial. Sin embargo, no se ha demostrado que la aproximación multiconfiguracional verifique el denominado teorema del virial para el término de intercambio, que sí se ha exigido que lo verifiquen las aproximaciones monoconfiguracionales POEP y NPOEP. Tampoco se ha demostrado, como en el caso monoconfiguracional, que la energía del último estado monoparticular ocupado determinada como solución de la ecuación de Schrödinger para el potencial medio óptimo y calculada con la correspondiente fórmula HF sean iguales. En la aproximación multiconfiguracional incluso tenemos problemas para definir cual es el último orbital monoparticular ocupado. Estas condiciones en las aproximaciones en las que se han utilizado se han mostrado como excelentes guías para fijar los parámetros libres y obtener resultados coherentes.

Cuando se trabaja sin imponer estas condiciones en la aproximación multiconfiguracional se llega en muchos casos a vectores estado donde el peso del vector asociado a la aproximación monoconfiguracional deja de ser dominante, lo que no parece adecuado dadas las características del problema atómico y, además, conduce a densidades a un cuerpo incorrectas. Buscando coherencia en los resultados que se logran con la aproximación multiconfiguracional, se han impuesto un conjunto de condiciones adicionales, que no son más que generalizaciones de las condiciones exigidas a nivel monoconfiguracional. Concretamente, se exige que la solución variacional multiconfiguracional cumpla, con cierto grado de precisión, las siguientes condiciones:

1. Verificar el teorema del virial no-relativista o relativista.

2. Verificar que la configuración dominante sea la correspondiente a la aproximación monoconfiguracional, y que su peso relativo en la aproximación multiconfiguracional en el estado que se considere no sea inferior al 90 %.

3. Verificar que la energía monoparticular del último estado ocupado en la configuración dominante de la aproximación monoparticular obtenido como solución de la ecuación de Schrödinger para el potencial óptimo sean igual al calculado según la ecuación

$$\bar{\epsilon}^{HF}_{n_k\ell_k} = \sum_{k=1}^{N_{conf}} |C_k|^2 \epsilon^{HF}_{n_k\ell_k} \tag{2.34}$$

La suma se extiende a todas las configuraciones, C_k es el peso de la configuración en la solución multiconfiguracional y $\epsilon^{HF}_{n_k\ell_k}$ es la energía HF para el caso de que sólo se considerase la configuración k.

4. Verificar el teorema del virial para la energía de intercambio, en las aproximaciones no relativistas, generalizando de forma paralela a la seguida en el punto anterior, esto es, que se cumpla la igualdad

$$\sum_{k=1}^{N_{conf}} |C_k|^2 E_{xc,k} = \sum_{k=1}^{N_{conf}} |C_k|^2 E'_{xc,k} \tag{2.35}$$

donde $E_{xc,k}$ es la energía de intercambio, ecuación (2.5), calculada para la configuración k-ésima, y $E'_{xc,k}$ la cantidad E'_{xc} dada en la ecuación (2.6), calculada también para la configuración k-ésima.

Otro aspecto práctico importante que diferencia las aproximaciones mono y multiconfiguracional está en las propiedades de los estados monoparticulares necesarios en una y otra aproximación. En la aproximación monoconfiguracional intervienen sólo los estados monoparticulares más ligados, con una interpretación física clara. Estos estados se conocen, en general, como estados espectroscópicos [Froe-1977]. En la aproximación multiconfiguracional se necesita un mayor número de estados monoparticulares, que no tienen una interpretación tan directa como los espectroscópicos y se deben considerar sólo como elementos auxiliares de la aproximación, incluso pueden tener energías positivas [Boys-1950]. La construcción de estos estados es directa en la aproximaciones parametrizadas RHF o POEP, sin embargo en las aproximaciones numéricas como el NPOEP, RNPOEP o las aproximaciones HF numéricas no es posible construirlos a no ser que se utilice una base auxiliar que permita determinarlos después de calcular numéricamente los estados monoparticulares espectroscópicos (estados monoparticulares ligados). En este trabajo, cuando se han considerado a nivel multiconfiguracional las aproximaciones numéricas NPOEP y RNPOEP, se utilizan las bases STO con los parámetros óptimos que se obtienen en la aproximación POEP óptima monoconfiguracional para construir los estados monoparticulares menos ligados.

Aproximación de energías de excitación.

Para ilustrar como se procede en este caso se han tomado, como ejemplo, los tres primeros estados ^3P_J y $^3P^*_J$ de paridad positiva y negativa, respectivamente, con $J = 0, 1, 2$, del espectro de los átomos de carbono y germanio. Se ha realizado el cálculo utilizando las tres aproximaciones POEP desarrolladas, esto es, con la aproximación POEP no relativista, incluyendo perturbativamente las correcciones relativistas y de masa finita, PrPOEP, y, por último, con la aproximación relativista RNPOEP. En la aproximación POEP se han considerado para los estados de paridad positiva los términos ^3P de las configuraciones $[Be]2p^2$, $[Be]2p3p$ y $[Be]2p4p$ para el carbono y las configuraciones $[Zn]4p^2$, $[Zn]4p5p$ y $[Zn]4p6p$ para el germanio. Para aproximar los estados

	carbono (Z=6)				germanio (Z=32)			
	E_{POEP}	PrPOEP	RNPOEP	Exp	POEP	PrPOEP	RNPOEP	Exp
$1\ ^3P_0$	-37.68813	-37.70032	-37.7033257	0	-2075.35132	-2096.28254	-2097.474512	0
$1\ ^3P_1$		0.000077	0.000082	0.0000747		0.001969	0.002420	0.00253849
$1\ ^3P_2$		0.000250	0.000244	0,0001977		0.005964	0.006478	0.00642425
$2\ ^3P_0$	0.31862	0.315562	0,3254705	0.32510595	0.20794	0.237230	0.201692	0.216437894
$2\ ^3P_1$		0.000058	0,0000621	0.00005645		0.001205	0.001198	0.002668759
$2\ ^3P_2$		0.0001841	0,0001736	0.00014975		0.003650	0.005216	0.005574625
$3\ ^3P_0$	0,36743	0.384112	0,3651020	0.3704802	0.25532	0.284670	0.239539	0.252891206
$3\ ^3P_1$		0.000063	0,0000648	0.0000672		0.001297	0.002027	0.005394494
$3\ ^3P_2$		0.0001976	0.0001786	0.0001503		0.003923	0.004883	0.006581924
$1\ ^3P_0^*$	0.26647	0.265610	0,266605	0.27489935	0.18026	0.3380813	0.163699	0.170642457
$1\ ^3P_1^*$		0.000111	0,0002113	0.00008745		0.0022517	0.001485	0.001141891
$1\ ^3P_2^*$		0.000342	0,0004286	0.00027205		0.006820	0.007746	0.007591825
$2\ ^3P_0^*$	0,35292	0.345016	0,3432384	0.3428921	0.23471	0.03992114	0.224334	0.2368299
$2\ ^3P_1^*$		0.0001115	-0,0002013	-0.0000097		-0.0010774	-0.001165	-0.00124448
$2\ ^3P_2^*$		0.000350	-0,0006588	-0.0000038		-0.003261995	-0.002766	-0.00246203
$3\ ^3P_0^*$	0,37422	0.367931	0,3609393	0.3558725	0.25922	0.4129508	0.249092	0.26348825
$3\ ^3P_1^*$		0.0000431	-0,0005559	0.0000535		-0.00113025	-0.001866	-0.00195983
$3\ ^3P_2^*$		0.0001419	0,0002551	0.0001964		-0.0034226	-0.002209	-0.0018137

Tabla 2.6: Energías de excitación para los tres primeros estados ^3P de paridad positiva y negativa del carbono y del germanio obtenidas utilizando las aproximaciones POEP, NPOEP, RNPOEP y PrPOEP.

de paridad negativa de los términos $^3P^*$ se usan las configuraciones $[He]2s^22p3s$, $[He]2s2p^3$ y $[He]2s^22p4s$ para el carbono y las configuraciones $[Zn]4p5s$, $[Zn]4p4d$, y $[Zn]4p5d$. El cálculo perturbativo se realiza sobre los estados con momento angular total $J = 0, 1, 2$ que se obtienen en los estados ^3P y $^3P^*$ que se logran tras diagonalizar en la aproximación POEP. En la aproximación RNPOEP se ha diagonalizado en el espacio de vectores con $J = 0, 1, 2$ abarcados por las configuraciones jj contenidas en las configuraciones que se han considerado en cada caso en la aproximación no-relativista de estos estados.

En la Tabla 2.6 se resumen los resultados obtenidos. Se comprueba que la aproximación POEP proporciona, para los distintos términos, energías de excitación con valores próximos a los experimentales, siendo las diferencias relativas del 5 % (0.01 hartree en valor absoluto) en el peor de los casos. La estimación de las diferencias de energía, tanto con PrPOEP como con RNPOEP, dentro de un mismo término (multipletes) es también bastante aceptable. Los multipletes de paridad negativa son peor aproximados. En el caso del germanio el comportamiento es similar, aunque la magnitud de los desdoblamientos de los multipletes es un orden de magnitud mayor que en el caso del carbono. La energía de los términos está bien estimada tanto los de paridad positiva como negativa y la energía de los desdoblamientos es bien estimada en todos los casos.

Predice además el orden correcto de los multipletes tanto cuando se sigue el orden natural, $J = 0, 1, 2$, como en los casos en los que éste se invierte. Nótese que con PrPOEP los estados de paridad negativa se desvían significativamente de los resultados POEP, RNPOEP y experimentales, mostrando un comportamiento distinto al de los estados de paridad positiva. Sin embargo, las diferencias de energía entre los distintos estados de paridad negativa son similares en todas las aproximaciones. Este comportamiento se justifica por la menor precisión en la determinación de las correcciones p^4 y $\delta(\vec{r})$ en la aproximación PrPOEP.

Es importante apuntar que mejorar la estimación de estas energías de excitación incluyendo un mayor número de configuraciones es difícil ya que la convergencia en cada estado no es paralela, de manera que sólo cuando se está cerca de la convergencia al valor exacto de las energías totales de cada estado se puede esperar una mejora de los resultados que se han obtenido con la aproximación utilizada en este caso, que es la más sencilla posible.

Aproximación multiconfiguracional a la energía exacta

A pesar de la lenta convergencia de los desarrollos multiconfiguracionales, los medios de cálculo actualmente disponibles permiten, en átomos ligeros, obtener energías totales muy próximas a las exactas utilizando la aproximación HF multiconfiguracional involucrando, eso sí, a todos los electrones del átomo y un gran número de configuraciones. Las aproximaciones multiconfiguracionales con las que se logran estos resultados parten de la configuración básica (configuración que mejor aproximación consigue para el estado en la descripción monoconfiguracional) e involucran todos los estados de la simetría del estado que se describe contenidos en las configuraciones generadas mediante excitaciones de electrones a un conjunto de estados monoparticulares no ocupados previamente fijado. En estudios sistemáticos con la aproximación HF sobre los átomos de litio, berilio y sodio [JYFGO-1996, JiBu-1997, GJF-1998] se logran resultados convergentes involucrando todas las configuraciones generadas por excitación de dos electrones, utilizando tanto cálculos multiconfiguracionales, MCHF, como de interacción de configuraciones, CI, masivas. En este apartado se comprueba que, dentro de nuestras posibilidades de cálculo, la aproximación POEP permite obtener resultados de precisión comparable a los HF.

Con la aproximación POEP se ha realizado un análisis sistemático para el estado fundamental de los átomos de litio, berilio y sodio, considerando excitaciones de dos y tres electrones en el caso del litio y de dos electrones en los otros dos átomos involucrando a todos los electrones en el caso del Li y Be, y dejando fijos los electrones $1s$ en el caso del Na. Se han considerado todos los estados monoparticulares no ocupados con momento angular orbital $\ell = 0, 1, 2$ dado que la

Aprox[N]	$Li : E(1\ ^2S)$	Aprox[N]	$Be : E(1\ ^1S)$	Aprox[N]	$Na : E(1\ ^2S)$
$1conf$[1]	-7.4326360	$1conf$[1]	-14.572959	$1conf$[1]	-161.857837
$2sp$[4]	-7.449894	$2p$[4]	-14.615532		
$3spd$[18]	-7.468236	$3spd$[19]	-14.617259	$3spd$[26]	-161.9284306
$4spd$[44]	-7.4716834	$4spd$[46]	-14.626808	$4spd$[112]	-161.9670016
$5spd$[82]	-7.4752937	$5sdp$[85]	-14.648426	$5spd$[258]	-162.0681730
$6spd$[132]	-7.4763376	$6spd$[136]	-14.656371	$6spd$[464]	-162.1041279
$7spd$[194]	-7.47649757	$7spd$[199]	-14.6609781	$7spd$[730]	-162.1336091
$8spd$[268]	-7.47654372	$8spd$[274]	-14.6613259	$8spd$[1056]	-162.1576398
$MCHF/CI$	-7.4779657		-14.667276		-162.237890

Tabla 2.7: Resultados multiconfiguracionales para el estado fundamental de los átomos Li, Be y Na. Se consideran todos los términos que se obtienen de excitar dos electrones desde la configuración básica hasta las capas $2sp$ y $nspd$ con n=3,...,8 para Li, Be, y Na. Entre corchetes se indica el número de estados involucrados en cada caso. Se muestra el mejor resultado MCHF obtenido para cada uno de estos átomos.

contribución de los estados con ℓ mayor es despreciable. El valor máximo del número cuántico principal se ha fijado atendiendo a la dimensión máxima con la que se puede calcular (en torno a los 3000 estados). En la Tabla 2.7 se muestran los resultados MCPOEP para el estado fundamental de los átomos indicados. En el átomo de litio se ha comprobado que la inclusión de las excitaciones de tres electrones proporciona diferencias del orden de las décimas de milihartree. Las diferencias del mejor resultado MCPOEP y el mejor resultado MCHF [GJF-1998] es del orden de un milihartree aunque en este último caso se utilizan un total de 18724 configuraciones incluyendo estados monoparticulares con $\ell \leq 8$. Similar comportamiento se ha encontrado en la aproximación del estado fundamental del berilio y del sodio para los que sólo se han considerado excitaciones de hasta dos electrones. En estos casos, nuestras limitaciones de cálculo nos dejan a diferencias del orden de las centésimas de hartree del mejor resultado MCHF o CI como es el caso del resultado mostrado para el berilio involucrando un total de 212710 configuraciones [JiBu-1997]. Para el sodio se toma como referencia un cálculo MCHF incluyendo 8798 configuraciones correspondientes a todas las posibles excitaciones dobles hasta $11s10p9d8f7g6h5i$ [JYFGO-1996].

Evidentemente muchas de las configuraciones que se incluyen en estas aproximaciones tienen pesos despreciables y su contribución a la energía total es pequeña de manera que si se eliminan disminuye drásticamente la dimensión del espacio, aunque para esto es necesario realizar el cálculo completo previamente por lo que no se ha tenido en cuenta en este test realizado a la

	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
E_{POEP}	-128.54658	-526.814049	-2752.04364	-7232.10806	-21866.66070
E_{mVPOEP}	-128.54658	-526.814059	-2752.04454	-7232.10977	-21866.66483

Tabla 2.8: Energías totales no relativistas POEP para el estado fundamental de los gases nobles del neon al radon obtenidas con potencial medio común a todos los estados monoparticulares E_{POEP} y considerando dependencia del momento angular orbital monoparticular en el mismo E_{mVPOEP}.

aproximación POEP en su versión multiconfiguracional. Es evidente que pretender una aproximación multiconfiguracional para átomos medios y pesados que permitan obtener una energía total similar a la lograda en los tres casos discutidos en este apartado es técnicamente imposible con los medios de cálculo disponibles. Técnicas diferentes, como las basadas en la inclusión explícita de correlaciones dinámicas, son un camino alternativo que permiten cubrir eficazmente este déficit, tal y como se comprobará en el capítulo siguiente.

Un último punto a comentar es la posibilidad de que el campo medio óptimo dependa del momento angular orbital monoparticular para, de esta forma, acercarnos a la aproximación HF en la que las ecuaciones que cumplen las funciones radiales dependen del momento angular monoparticular del estado que se considere. La generalización de la aproximación OEP (ROEP) o de cualquiera de sus aproximaciones es directa, basta con considerar un potencial esféricamente simétrico en la forma

$$V(r) = \sum_{\forall \ell} V_\ell(r) \tag{2.36}$$

Esta generalización no cambia en lo esencial la aproximación OEP y sólo incrementa el número de ecuaciones a resolver, que se multiplica por el número de ondas parciales distintas que intervienen en el problema. Esta generalización fue propuesta en los primeros trabajos prácticos con OEP [ALT-1979, ALT-1981] en los que también se propone la extensión al caso multiconfiguracional. Sin embargo ambas propuestas no fueron posteriormente desarrolladas al obtenerse resultados poco significativos.

La mejora de las energías totales en las aproximaciones monoconfiguracionales al incluir dependencia del potencial medio en el momento angular es prácticamente despreciable respecto de considerar un campo medio común para todos los estados monoparticulares, y sólo en los átomos más pesados, en los que los que intervienen un mayor número de electrones con distintas valores de momento angular orbital, se obtiene un ligero incremento en la energía de ligadura. En la Tabla 2.8 se muestran las energías totales que se obtienen para los gases nobles del neon al

radon en la aproximación POEP con las dos opciones discutidas para describir el potencial medio óptimo. Los incrementos que proporciona la libertad en la onda parcial en el potencial medio son sólo apreciables, y del orden de los milihartree, en los átomos más pesados, xenon y radon. Atendiendo a estos resultados no parece ser una aproximación útil para mejorar la descripción del estado fundamental y, en general, en descripciones monoconfiguracionales de estados ligados.

Capítulo 3

Correlaciones dinámicas y Monte Carlo Cuántico.

La determinación teórica de muchas propiedades de los átomos está condicionada a disponer de una buena aproximación de los estados atómicos. Distintas aproximaciones para resolver el modelo de partícula independiente, HF o POEP, han mostrado ser excelentes primeras aproximaciones pero insuficientes para incorporar todos los efectos originados en el acoplamiento del movimiento de los electrones debido a la interacción electrostática entre los mismos. La mezcla de configuraciones utilizada en el marco de la interacción de configuraciones o incluyendo efectos de polarización en los estados monoparticulares (cálculos multiconfiguracionales) es el camino natural, dentro de la aproximación de partícula independiente, para incluir progresivamente estos efectos en los vectores estado, aunque su lenta convergencia limita los cálculos de gran precisión a átomos ligeros. Es conveniente disponer de métodos alternativos que permitan incorporar las correlaciones entre los electrones mediante estrategias distintas y sin los problemas de convergencia apuntados, aunque sea necesario complicar algunos aspectos en la descripción como, por ejemplo, el cálculo de los valores esperados de operadores. Los vectores explícitamente correlacionados son una de estas formas alternativas y en ellas se centra este apartado.

3.1. Vectores estado explícitamente correlacionados.

Formalmente el vector estado, $\mid \Psi\rangle$, que proporciona la solución exacta a un estado atómico concreto en el marco de la mezcla de configuraciones se podría escribir en la forma

$$\mid \Psi\rangle \quad = \quad \mathbf{F} \mid \Phi\rangle. \tag{3.1}$$

donde $\mid \Phi\rangle$ es el vector correspondiente a la aproximación monoconfiguracional al estado atómico que se describe y $\mathbf{F}$ es un operador que actúa sobre el vector básico, $\mid \Phi\rangle$, generando todos los

estados posibles por excitación de uno, dos, tres, ... electrones y con la misma simetría que $\mid \Phi\rangle$. Es evidente que disponer de la forma concreta del operador $\mathbf{F}$, o de una buena aproximación al mismo por un camino alternativo a la mezcla de configuraciones, permitiría resolver el problema de su lenta convergencia.

La denominada *Coupled Cluster* [Cize-1966] es el camino formalmente más próximo a la mezcla de configuraciones que aborda directamente la aproximación al operador $\mathbf{F}$. En este esquema se construye el operador incorporando de forma escalonada las excitaciones a uno, dos y más cuerpos formalmente resumados.

Otra posibilidad es admitir que el operador puede parametrizarse en términos de determinadas funciones de las coordenadas espaciales de los electrones, sus momentos y sus espines, y trabajar directamente sobre la representación de dicho operador. Este camino es el que se sigue cuando se habla de vectores estado con correlaciones explícitas. El problema que se plantea en la aproximación con vectores explícitamente correlacionados es el de elegir una forma funcional concreta que sustituya el operador $\mathbf{F}$ y que aproxime eficazmente los efectos del mismo. La antisimetría del vector $\mid \Psi\rangle$ y otras propiedades como el momento angular o la paridad del estado atómico que se describe se aportan a través del vector básico $\mid \Phi\rangle$, de manera que el factor F debe ser completamente simétrico respecto del intercambio de cualquier par de partículas y un escalar bajo rotaciones. En esta aproximación el factor F en la ecuación (3.1) es una función de las coordenadas, momentos y espines de las N partículas que constituyen el sistema y se denomina factor de correlación. Se pueden elegir distintas formas funcionales para el factor de correlación. La opción más clara y sistemática es la propuesta por Jastrow [Jast-1955] en el marco de la física nuclear que, generalizada, permite escribirlo en términos de funciones de correlación a dos, tres, ... cuerpos, esto es

$$F(1,2,\ldots,N) \quad = \quad \mathcal{S}_N \left\{ \left(\prod_{i<j}^{N} f_2(i,j) \right) \left(\prod_{i<j<k}^{N} f_3(i,j,k) \right) \ldots \right\} \tag{3.2}$$

Las funciones de correlación, $f_n(i,j,\ldots,n)$, son funciones simétricas a n cuerpos respecto del intercambio de cualquier par de índices, y el simetrizador de N-partículas, $\mathcal{S}_N$, asegura que el factor de correlación, $F(1,2,\ldots,N)$, sea totalmente simétrico respecto de todas las partículas, cubriendo la posibilidad de que las distintas funciones de correlación no conmuten entre sí.

La presencia explícita del simetrizador no es necesaria si las funciones de correlación dependen sólo de las posiciones de las partículas. La ausencia del simetrizador simplifica drásticamente el cálculo de valores esperados de operadores. Por el contrario, si las funciones de correlación

incluyen dependencia en el momento de las partículas o en sus espines, la conmutatividad de las distintas funciones de correlación no está asegurada y es necesaria la presencia del simetrizador, $\mathcal{S}_N$. Incluir dependencia en el momento de cada partícula y de su espín permite correlacionar de forma diferenciada las partículas según el estado que ocupan en el estado básico, $\mid \Phi\rangle$, mejorando el factor de correlación, pero a costa de una estructura mucho más compleja y una complicación muy importante en el cálculo de los valores esperados de operadores.

Las distintas funciones de correlación pueden interpretarse en términos de excitaciones de electrones desde el vector básico a partir de sus desarrollos en serie, aunque no es trivial ya que todos los factores incluyen excitaciones a dos, tres, ... electrones. Interpretado en estos términos, el factor de correlación consigue el propósito apuntado de agrupar o sumar en forma compacta lo que de forma explícita se logra con la mezcla de configuraciones, siendo el problema en este caso el encontrar funciones de correlación que lo consigan. La opción más sencilla es suponer que las funciones de correlación a tres y más cuerpos son la unidad y considerar sólo correlaciones a dos cuerpos. Siguiendo este proceso simplificador se puede conjeturar que la función de correlación depende sólo de la distancia relativa entre los electrones, esto es, admitir que el factor de correlación se puede escribir como

$$F(1,2,\ldots,N) \quad = \quad \prod_{i<j}^{N} f_2(r_{ij}), \tag{3.3}$$

forma que usualmente se conoce como ansatz de Jastrow. Sin embargo, esta aproximación es insuficiente en el marco de la física atómica [BoHa-1969b] y es necesario trabajar con formas funcionales más complejas que incluyan correlaciones electrón–núcleo y electrón–electrón–núcleo para mejorar significativamente los resultados no correlacionados. Hay que señalar que la forma del factor de correlación es independiente del vector básico $\mid \Phi\rangle$ sobre el que se construye el vector correlacionado. Así, el vector básico puede ser tan complejo como permita el cálculo, de manera que a través de él se pueden incorporar efectos de capas difíciles de describir con parametrizaciones sencillas de las funciones de correlación.

3.1.1. Parametrización de Boys-Handy de las funciones de correlación.

En este trabajo sólo se consideran correlaciones a dos electrones, electrón–núcleo y electrón–electrón–núcleo. Desde un punto de vista operativo es conveniente escribir la función de correlación a dos cuerpos en la forma exponencial, esto es

$$f_2(i,j) \quad = \quad e^{U(i,j)} \tag{3.4}$$

La primera restricción se impone al admitir que la función $U(i,j)$ depende sólo de la distancia de los electrones al núcleo atómico y de la distancia entre los dos electrones, esto es $U(i,j) = U(r_i, r_j, r_{ij})$. Como forma funcional concreta se ha elegido la de Boys y Handy [BoHa-1969a, BoHa-1969b, Hand-1969] construida como combinación lineal de productos de potencias de fracciones de las distancias r_i, r_j y r_{ij}, esto es

$$U(r_i, r_j, r_{ij}) = \sum_{k=1}^{N_c} c_k \left(\overline{r}_i^{m_k} \overline{r}_j^{n_k} + \overline{r}_i^{n_k} \overline{r}_j^{m_k} \right) \overline{r}_{ij}^{o_k} \tag{3.5}$$

con

$$\overline{r}_i = \frac{br_i}{1 + br_i}, \qquad \overline{r}_{ij} = \frac{dr_{ij}}{1 + dr_{ij}} \tag{3.6}$$

Nótese que estas funciones conocidas como variables escaladas son Pades [1/1] de r_i y r_{ij} y su uso en la parametrización de la función de correlación acelera la convergencia de los desarrollos [FiUm-1996, AlCo-1995]. Los parámetros b y d representan el inverso del rango efectivo de las correlaciones y se toman ambos igual a la unidad, ya que se ha comprobado que su valor no influye significativamente en los valores de la energía total que se logra con estos vectores [ScMo-1990]. Los coeficientes c_k que multiplican cada monomio son parámetros libres que se fijan variacionalmente imponiendo la condición de mínimo sobre el valor esperado del hamiltoniano atómico. Los exponentes m_k, n_k y o_k que definen cada monomio son números enteros no negativos. Los términos con m y n nulos representan correlaciones electrón-electrón; los términos con o nulo y n ó m distinto de cero son correlaciones electrón-núcleo, y compensan los cambios en los orbitales monoparticulares inducidos por la presencia del factor de correlación. Los demás términos en los que, al menos, dos de los exponente son distintos de cero, buscan la parametrización de los efectos a tres cuerpos electrón-núcleo-electrón y proporcionan una mayor flexibilidad a la parametrización de la función de correlación para aproximarse al valor exacto incrementando la precisión de los resultados. La inclusión de estos mecanismos de correlación se justifican físicamente exigiendo la conservación local de la corriente y pueden interpretarse como el promedio de una correlación de tipo backflow [ScMo-1990].

El número de monomios a incluir, así como la combinación más adecuada de exponentes es una libertad que sólo el cálculo concreto con cada elección determinará si es o no la más adecuada, valorando la precisión de los resultados y el coste en el tiempo de cálculo. En átomos ligeros se han realizado estudios variando el número de monomios [SGB-1998a, SGB-1998b, GBS-2001], estableciendo que la parametrización más sencilla que proporciona resultados convergentes es la sugerida por Schmidt y Moskowitz [ScMo-1990] utilizando 17 monomios con la elección de

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 3.1: Exponentes de los monomios en la parametrización de Boys y Handy utilizada en este trabajo con 17 monomios [ScMo-1990].

exponentes que se indica en la Tabla 3.1. Los cuatro primeros coeficientes incluyen correlaciones electrón-electrón, en particular el primer monomio con la elección hecha para d, Ec. (3.6), asegura que se cumpla la condición de cúspide en la coordenada relativa; los tres siguientes corresponden a correlaciones electrón-núcleo y las restantes incluyen correlaciones electrón-electrón-núcleo.
La función de correlación propuesta involucra exclusivamente a dos electrones, despreciando la posibilidad de correlacionar tres de ellos, ó más, simultáneamente ya que, como ha sido puesto de manifiesto por varios autores [HUN-1997, FiUm-1996], 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. Las correlaciones de backflow incluyen correlaciones a tres cuerpos (electrón-núcleo-electrón), y estas son las correlaciones más complejas incluidas en la parametrización utilizada en este trabajo.

3.2. Estructura de los valores esperados.

En la aproximación variacional con vectores explícitamente correlacionados, el cálculo de los valores esperados es elemento básico en la aproximación y, dadas las características de los vectores estado, se presenta como un problema técnico importante a resolver. Las integrales involucradas, al margen del operador que se considere, son integrales multidimensionales no separables para cuyo cálculo, los métodos basados en la discretización del espacio de coordenadas son inadecuados y es necesario utilizar métodos de tipo estadístico. En este trabajo se ha utilizado la denominada cuadratura Monte Carlo, que permite el cálculo de cualquier integral, independientemente de su dimensión y de la forma concreta del integrando. La única limitación la impone el tiempo de cálculo necesario para alcanzar una buena precisión en los resultados. En el Apéndice D se muestran los principales resultados necesarios para los cálculos abordados en este punto. Para otros aspectos se remite a bibliografía específica sobre este tópico.

El principio variacional es la herramienta básica con la que se fija la aproximación, siendo, por tanto, primordial el cálculo del valor esperado del hamiltoniano atómico

$$E[\Psi] = \frac{\int_V \Psi^* H \Psi d\tau}{\int_V \Psi^* \Psi d\tau} \tag{3.7}$$

La cuadratura Monte Carlo exige, como primer paso, fijar la función de distribución con la que realizar el muestreo (paseo aleatorio), que debe ser una función definida positiva en el dominio de integración V. Lo usual es elegir como función de distribución el cuadrado del módulo del vector estado, $|\Psi(\tau)|^2$, cuya integral es el denominador de nuestros valores esperados,

$$E[\Psi] \quad = \quad \frac{\int_V |\Psi(\tau)|^2 E_L(\tau) d\tau}{\int_V |\Psi(\tau)|^2 d\tau} \equiv < E_L >_{|\Psi|^2} \tag{3.8}$$

donde E_L se conoce en general como energía local, y viene dada por

$$E_L(\tau) \quad = \quad \frac{H\Psi(\tau)}{\Psi(\tau)} \tag{3.9}$$

La estimación Monte Carlo del valor esperado se puede escribir, según la ecuación (D.3) del Apéndice D, como

$$< E_L >_{|\Psi|^2} \quad \approx \quad < E_L >_{|\Psi|^2,T} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{T} E_L(\tau_i) \tag{3.10}$$

donde los puntos $\{\tau_i\}_{i=1}^{T}$ están distribuidos aleatoriamente según la función de distribución $|\Psi|^2$ sobre el dominio V. La precisión del resultado obtenido con esta aproximación se estima con la correspondiente varianza del valor medio, ecuación (D.7), para ello se divide la muestra en M bloques con $K = T/M$ puntos cada uno y se calcula la media en cada bloque. El teorema del límite central establece que la varianza (cuadrado de la desviación estándar) es

$$\begin{aligned} \sigma^2(< E_L >_{|\Psi|^2,T})_{Gaus,M} \quad = \quad & \frac{1}{M-1} \left[\frac{1}{M} \sum_{k=1}^{M} \left(< E_L >^{(k)}_{|\Psi|^2,T/M} \right)^2 \right. \\ & \left. - \left(\frac{1}{M} \sum_{k=1}^{M} < E_L >^{(k)}_{|\Psi|^2,T/M} \right)^2 \right] \end{aligned} \tag{3.11}$$

donde $< E_L >^{(k)}_{|\Psi|^2,T/M}$ representa la media del bloque k-ésimo, y proporciona una estimación del error numérico.

La energía local es una constante en todo el espacio si el vector $\mid \Psi\rangle$ es un autovector del operador H. Si esto ocurre, el valor esperado utilizando cuadratura Monte Carlo se determinaría de forma exacta, independientemente del número de pasos utilizados en el camino aleatorio, esto es, se obtendría varianza cero. Es importante prestar atención a esta cantidad y, sobre todo, a la forma de abordar su cálculo práctico, ya que con una potencia de cálculo determinada, la eficiencia

en el cálculo de la función de distribución y de la energía local permite incrementar el número de puntos en el paseo aleatorio y por tanto la precisión de los resultados. Para su evaluación se utiliza el hamiltoniano en la aproximación de núcleo puntual con masa infinita, de manera que el primer operador cuyo valor esperado se debe abordar es

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z}{r_i}\right) + \sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}}, \tag{3.12}$$

donde se han utilizado unidades atómicas, N es el número de electrones, Z la carga nuclear, r_i es la distancia del electrón i-ésimo al núcleo y r_{ij} es distancia entre los electrones i y j. Teniendo en cuenta la forma factorizada del vector estado, la energía local se puede escribir en forma compacta como

$$\begin{aligned} E_L(\tau) &= T_L(\tau) + V_L(\tau) = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left(\nabla_i^2 \ln\Psi + (\vec{\nabla}_i \ln\Psi)^2\right) + V(\tau) \\ &= -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left[\nabla_i^2(\ln F + \ln\Phi) + (\vec{\nabla}_i \ln F + \vec{\nabla}_i \ln\Phi)^2\right] + V(\tau) \end{aligned} \tag{3.13}$$

en $V(\tau) = V_L(\tau)$ se incluye la interacción electrostática de los electrones con el núcleo y de estos entre sí.

También se puede utilizar como función de distribución el cuadrado del módulo de la función modelo, $|\Phi(\tau)|^2$. En este caso las ecuaciones cambian ligeramente respecto de las anteriores, fundamentalmente debido a que ahora es necesario calcular la integral del numerador y del denominador. Para utilizar como función de distribución $|\Phi(\tau)|^2$, el valor esperado conviene escribirlo de la siguiente forma

$$E[\Psi] = \frac{\int_V |\Psi(\tau)|^2 E_L(\tau) d\tau}{\int_V |\Psi(\tau)|^2 d\tau} = \frac{\int_V |\Phi(\tau)|^2 F(\tau)^2 E_L(\tau) d\tau / \int_V |\Phi(\tau)|^2 d\tau}{\int_V |\Phi(\tau)|^2 F(\tau)^2 d\tau / \int_V |\Phi(\tau)|^2 d\tau}. \tag{3.14}$$

La integral del numerador y denominador pueden determinarse por cuadratura Monte Carlo utilizando como función de distribución $|\Phi(\tau)|^2$, según las ecuaciones

$$E[\Psi] \approx < F^2 E_L >_{|\Phi|^2,T} = \frac{\sum_{i=1}^{T} F^2(\tau_i) E_L(\tau_i)}{\sum_{i=1}^{T} F^2(\tau_i)}. \tag{3.15}$$

La varianza de la media en este caso se podrá escribir como

$$\sigma^2(< F^2 E_L >_{|\Phi|^2,T})_{Gaus,M} = \frac{1}{M-1}\left[\frac{1}{M}\sum_{k=1}^{M}(< F^2 E_L >^{(k)}_{|\Phi|^2,T/M})^2 - \left(\frac{1}{M}\sum_{k=1}^{M} < F^2 E_L >^{(k)}_{|\Phi|^2,T/M}\right)^2\right]. \quad (3.16)$$

Ecuación formalmente idéntica a la ecuación (3.11). En este caso los puntos τ_i están naturalmente distribuidos aleatoriamente según $|\Phi(\tau)|^2$.

3.2.1. Energías locales para las correcciones relativistas.

Uno de los objetivos del trabajo es calcular las correcciones relativistas con vectores no relativistas correlacionados. El procedimiento de cálculo es idéntico al planteado para el hamiltoniano electrostático aunque, sin embargo, la forma de la energía local para algunas de las correcciones relativistas es algo más complicada y la estructuración de su cálculo precisa de alguna consideración adicional que se pretende cubrir en este subapartado.

Como se ha visto para el caso del potencial electrostático, la energía local de operadores que no incluyen dependencia operatorial coincide con la representación en coordenadas del operador. En el caso de las correcciones relativistas sólo prestamos atención a aquellas que dependen de los momentos de los electrones. Se discuten cada uno de estos casos a continuación.

1. **Corrección asociada a la variación de masa (h_{mv}).** Esta corrección relativista es proporcional al cuadrado de la energía cinética no relativista, y la energía local se puede escribir en forma compacta como

$$E_{mv,L} = -\frac{1}{8m^3c^2}\sum_{i=1}^{N}\left|\nabla_i^2 \ln\Psi + (\vec{\nabla}_i \ln\Psi)\right|^2 = -\frac{1}{8m^3c^2}\sum_{i=1}^{N}\left|\nabla_i^2 \ln F + \nabla_i^2 \ln\Phi + \left(\vec{\nabla}_i \ln F + \vec{\nabla}_i \ln\Phi\right)^2\right|^2 \quad (3.17)$$

   La expresión es el resultado de aprovechar el carácter hermítico del operador ∇^2 y hacerlo actuar sobre el 'bra' y el 'ket' del valor esperado.

2. **Términos de Darwin a uno y dos cuerpos (h_{Dw1}, h_{Dw2}) y espín-espín de contacto (h_{ssc}).** Los operadores asociados a estas tres correcciones tienen en común la presencia de una δ de Dirac que hace que su contribución sea distinta de cero sólo si la distancia electrón–núcleo o electrón–electrón es cero. Esta situación es difícil de simular utilizando

cuadratura Monte Carlo, dado que trabajamos con un muestreo de posiciones, por lo que es necesario reescribir estos operadores de forma que se evite la forma explícita de la δ de Dirac.

En el caso del operador de espín-espín de contacto, h_{ssc}, y dado que la función δ de Dirac en la coordenada relativa que aparece en el operador, ecuación (2.24), es cero para electrones con espines paralelos, y que el valor esperado de $\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$ es $-\frac{3}{4}$ para electrones con espines antiparalelos, se puede sumar este operador y el operador de Darwin a dos cuerpos, ecuación (2.23), y obtener

$$h_{Dw2-ssc} = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \sum_{i<j} \delta(\vec{r}_{ij}) \tag{3.18}$$

Las δ de Dirac a uno y dos cuerpos pueden expresarse como resultado de la acción del laplaciano sobre la interacción coulombiana de los electrones con el núcleo y de estos entre sí, respectivamente. Por tanto, los operadores de Darwin a un cuerpo y el operador anterior se pueden escribir como

$$h_{Dw1} = -\frac{e^2 \hbar^2}{8 m^2 c^2} \sum_i \nabla_i^2 \left(\frac{Z}{r_i} \right) \tag{3.19}$$

$$h_{Dw2-ssc} = -\frac{e^2 \hbar^2}{8 m^2 c^2} \sum_{i<k} \nabla_i^2 \left(\frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \right). \tag{3.20}$$

Para el cálculo de los valores esperados de estos operadores mediante cuadratura Monte Carlo se construye la correspondiente energía local, haciendo actuar los laplacianos (aprovechando su carácter hermítico) sobre los vectores estado en lugar de sobre el potencial coulombiano en cada caso. Haciendo esto, las energías locales para ambos operadores tienen una estructura similar y pueden escribirse como

$$E_{Dw1,L} = -\frac{e^2 \hbar^2}{8 m^2 c^2} \sum_i \frac{Z \mathcal{Q}_i(\Psi)}{r_i} \tag{3.21}$$

$$E_{Dw2-ssc,L} = -\frac{e^2 \hbar^2}{8 m^2 c^2} \sum_{i<j} \frac{\mathcal{Q}_i(\Psi)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \tag{3.22}$$

con

$$\mathcal{Q}_i(\Psi) = \nabla_i^2 \ln\Psi^* + (\vec{\nabla}_i \ln\Psi^*)^2 + \nabla_i^2 \ln\Psi + (\vec{\nabla}_i \ln\Psi)^2 + 2\vec{\nabla}_i \ln\Psi^* \cdot \vec{\nabla}_i \ln\Psi \tag{3.23}$$

La expresión explícita en términos del factor de correlación y el vector modelo se obtienen de forma directa.

Para determinar la varianza asociada a los operadores de variación de la masa, h_{mv}, y Darwin a un cuerpo, h_{Dw1}, si se toma como función de distribución $|\Psi|^2$, es necesario calcular términos proporcionales a $\frac{1}{r^4}$, que corresponden a integrales divergentes y conducen a una varianza infinita. Para solucionar este problema se puede optar por utilizar una función de distribución diferente, por ejemplo $\omega(\tau) = \Psi^2(\tau)Q(\tau)$ con $Q(\tau) = \sum_j \frac{1}{r_j^2}$ adecuadamente normalizada [LRV-1997], o explotar que las energías locales de h_{mv} y $h_{Dw(1)}$ se cancelan parcialmente [VDR-1987], de tal forma que el error estadístico de su suma no diverge y puede estimarse la precisión del resultado de la suma de ambas contribuciones. En este trabajo se ha optado por esta segunda opción.

3. **Corrección de masa específica (h_{SM}).** El hamiltoniano correspondiente a la corrección específica de masa es

$$h_{SM} = \frac{1}{M}\sum_{j<k}\vec{p}_j \cdot \vec{p}_k \tag{3.24}$$

Haciendo actuar parte del operador sobre el bra y la otra sobre el ket se obtiene de forma sencilla que la energía local para este operador se puede escribir como

$$E_{SM,L} = \frac{1}{M}\sum_{i<j}\vec{\nabla}_i \ln\Psi^* \cdot \vec{\nabla}_j \ln\Psi. \tag{3.25}$$

La expresión en términos del factor de correlación y el vector modelo como en los casos anteriores se obtiene de forma directa.

4. **Corrección asociada a la interacción órbita-órbita (h_{oo}).** El hamiltoniano asociado a la interacción magnética debido al movimiento orbital de cada par de electrones lo escribimos como

$$h_{oo} = -\frac{e^2}{2m^2c^2}\sum_{j<k}\left[\frac{(\vec{p}_j \cdot \vec{r}_{jk})(\vec{r}_{jk} \cdot \vec{p}_k)}{r_{jk}^3} + \frac{\vec{p}_j \cdot \vec{p}_k}{r_{jk}}\right]. \tag{3.26}$$

A efectos de construir una energía local operativa conviene tener en cuenta las relaciones siguientes

$$\frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j}{r_{ij}} = \frac{\overleftarrow{\nabla}_i \cdot \overrightarrow{\nabla}_j}{r_{ij}} = \overleftarrow{\nabla}_i \frac{1}{r_{ij}} \overrightarrow{\nabla}_j - \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \overrightarrow{\nabla}_j \tag{3.27}$$

$$\frac{\vec{r}_{ij} \cdot (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_i) \cdot \vec{p}_j}{r_{ij}^3} = \frac{\vec{r}_{ij} \cdot (\vec{r}_{ij} \cdot \overleftarrow{\nabla}_i) \cdot \overrightarrow{\nabla}_j}{r_{ij}^3} = \frac{\left(\overleftarrow{\nabla}_i \cdot \vec{r}_{ij}\right)\left(\vec{r}_{ij} \cdot \overrightarrow{\nabla}_j\right)}{r_{ij}^3} + \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \overrightarrow{\nabla}_j, \tag{3.28}$$

que permiten escribir

$$E_{oo,L} = -\frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_{i<j} \left(\frac{\vec{\nabla}_i \ln\Psi^* \cdot \vec{\nabla}_i \ln\Psi}{r_{ij}} + \frac{\left(\vec{\nabla}_i \ln\Psi^* \cdot \vec{r}_{ij}\right)\left(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\nabla}_i \ln\Psi\right)}{r_{ij}^3} \right), \tag{3.29}$$

expresión sencilla y fácil de programar si se escribe el vector estado como producto del factor de correlación por el vector modelo.

5. **Corrección relativista de espín-órbita ($h_{so1} + h_{so2}$).** Se consideran simultáneamente las correcciones espín-órbita a uno y dos cuerpos. El hamiltoniano viene dado por la ecuación (2.26), esto es

$$h_{so} = h_{so1} + h_{so2} = \frac{e}{2m^2c^2} \left[\sum_j \frac{Z}{r_j^3} \vec{s}_j \cdot [\vec{r}_j \times \vec{p}_j] - \sum_{j \neq k} \frac{1}{r_{jk}^3} \vec{s}_j \cdot (\vec{r}_{jk} \times [\vec{p}_j - 2\vec{p}_k]) \right]. \tag{3.30}$$

Ahora bien, $\mid \Psi\rangle$ es autovector de la tercera componente de espín total con valor M_S. Al desarrollar los productos escalares en los operadores, los sumandos que contienen la tercera componente de espín monoparticular no cambian el valor de M_S, no así los sumando con la componente de espín monoparticular 'up' y 'down' que sí lo cambian en una unidad, o llevan a un vector nulo. Al proyectar sobre el 'bra' que tiene el mismo valor de M_S que el 'ket' inicial, sólo tendremos contribución de los sumandos con terceras componentes monoparticulares de espín iguales. Con esto la energía local para este hamiltoniano se puede escribir como

$$\begin{aligned} E_{so,L} = \frac{ie}{2m^2c^2} \Bigg[& \sum_i \frac{-ZA_i}{r_i^3} \left(x_i \nabla_{y,i} \ln\Psi - y_i \nabla_{x,i} \ln\Psi\right) \\ & + \sum_{i \neq j} \frac{2A_i}{r_{ij}^3} \left(y_{ij} \nabla_{x,j} \ln\Psi - x_{ij} \nabla_{y,j} \ln\Psi + x_{ij} \nabla_{y,i} \ln\Psi - y_{ij} \nabla_{x,i} \ln\Psi\right) \Bigg]. \end{aligned} \tag{3.31}$$

Si se ordenan los electrones de forma que los primeros n_{up} sumandos correspondan a electrones con espín 'up' y los restantes correspondan a electrones con espín 'down', entonces $A_i = \frac{1}{2}$ si $i \leq n_{up}$ y $A_i = -\frac{1}{2}$ para los demás sumandos.

La desviación estándar de cada una de estas cantidades se calcula como la raíz cuadrada de su varianza calculada según la ecuación (3.11).

En la Tabla 3.2 se ilustra la magnitud de cada una de estas cantidades para el estado fundamental de los átomos de He, Be y Ne, indicando el error del último dígito entre paréntesis. En dicha tabla se presentan también las mismas cantidades calculadas con VMC y DMC utilizando como función modelo una función de onda HF [KRN-1995] y el valor 'exacto' para helio [Peke-1958] y berilio [PaKo-2004]. Se puede observar como nuestros resultados VMC proporcionan unos valores similares a los obtenidos por Kenny et al [KRN-1995], y para el caso del He y Be (únicos elementos donde podemos comparar con los resultados exactos) son incluso más cercanos al valor exacto.

Para ilustrar el acoplamiento entre la relatividad y las correlaciones dinámicas se muestran en la Tabla 3.2 las mismas cantidades evaluadas con distintas aproximaciones, pero sin incluir correlaciones (VMC sin factor de correlación, VMC(snF), utilizando como función modelo la proporcionada por POEP, HF [FSL-1971] y PrPOEP). Como se observa, las correcciones relativistas en estas aproximaciones son ligeramente distintas a las obtenidas con las aproximaciones correlacionadas, de tal forma que parece necesario incluir ambos efectos simultáneamente si se desea hacer un estudio en profundidad. Además, los resultados VMC(snF) coinciden dentro del error estadístico con los proporcionados por PrPOEP, como era de esperar, ya que la función de onda con la que se trabaja es la misma.

átomo	Método	E_0	E_{SM}	$E_{mv}+E_{Dw1}$	$E_{Dw2-ssc}$	E_{OO}
He	VMC [1]	-2.89933(1)	0.00002211(2)	-0.000109(8)	0.0000192(1)	-0.000008188(7)
	DMC [1]	-2.90366(5)	0.0000214(1)	-0.000115(4)	0.00001826(6)	-0.00000807(3)
	Exacto [Peke-1958]	-2.903724	0.00002180	-0.00013259	0.0000178	-0.000007407
	VMC	-2.90366(1)	0.00002158(8)	-0.0001095(3)	0.0000175(7)	-0.00000742(4)
	VMC(snF)	-2.8615(3)	0.00000	-0.0001002(3)	0.0000321(8)	0.000000
	HF	-2.861748	0.00000	-0.0001	0.000031826	0.000000
	PrPOEP	-2.861679	0.00000	-0.0001007	0.00003189	0.000000
Be	VMC [1]	-14.62728(7)	0.00002925(6)	-0.0026(2)	0.0002804(8)	-0.0000518(1)
	DMC [1]	-14.6572(3)	0.0000273(2)	-0.0026(1)	0.000272(1)	-0.0000518(3)
	Exacto [PaKo-2004]	-14.66736	0.00002802	-0.0028498	0.000269	-0.0000475
	VMC	-14.64668(4)	0.00003238(8)	-0.002552(2)	0.0002729(5)	-0.0000499(1)
	VMC(snF)	-14.5720(1)	0.00000	-0.002537(3)	0.0003503(5)	0.000000
	HF	-14.575209	0.00000	-0.00254	0.0003501	0.000000
	PrPOEP	-14.561107	0.00000	-0.002532	0.0003511	0.000000
Ne	VMC [1]	-128.7132(4)	0.0003431(3)	-0.139(12)	0.00645(5)	-0.001969(3)
	DMC [1]	-128.924(2)	0.000353(4)	-0.141(4)	0.0062(1)	-0.00188(1)
	VMC	-128.8922(2)	-0.000287(2)	-0.1363(7)	0.0066(1)	0.001741(9)
	VMC(snF)	-128.5453(9)	-0.0004034(9)	-0.1367(5)	0.0073(1)	0.002352(9)
	HF	-128.5471	-0.00039	-0.13723	0.007102	0.002382
	PrPOEP	-128.5465	-0.000408	-0.13802	0.0071153	0.002387

Tabla 3.2: Energía total no relativista y correcciones relativistas calculadas mediante la aproximación VMC para el estado fundamental del He, Be y Ne (en paréntesis se muestra el error en el último dígito). También se muestran estos valores para distintas aproximaciones Monte Carlo [1] [KRN-1995] y valores exactos. En la parte inferior de cada elemento se muestran también estas cantidades calculadas para funciones de onda sin factor de correlación, ya sea haciendo uso de técnicas Monte Carlo, VMC(snF), o resolviendo las integrales de forma usual PrPOEP y HF [FSL-1971].

3.2.2. Convergencia en los cálculos Monte Carlo Variacional.

Se han expuesto hasta el momento los aspectos formales relacionados con la cuadratura Monte Carlo aplicada al cálculo de los valores esperados que aparecen en la aproximación de los estados atómicos con vectores correlacionados. En este subapartado se pretende dar una idea de la precisión concreta que se puede obtener en estos cálculos atómicos en función de los elementos que se pueden cambiar en la cuadratura Monte Carlo, como el número de puntos que se incluyen en el paseo aleatorio o el cambio en la función de distribución, así como su dependencia en el átomo considerado.

Se analiza en primer lugar la precisión de los resultados que se pueden lograr con la cuadratura Monte Carlo en función del número de puntos del paseo aleatorio junto con el comportamiento al cambiar el sistema atómico. Se estudian estos aspectos del problema sobre el valor esperado del hamiltoniano electrostático, concretamente sobre la estimación Monte Carlo de la energía total,

	$Be : [[He](2s^2+2p^2) : {}^1S$					
Nm	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	POEP
E	-14.615(6)	-14.618(2)	-14.6168(6)	-14.6162(2)	-14.61620(6)	-14.616187
T	14.5(1)	14.61(4)	14.63(1)	14.620(4)	14.618(1)	14.616187
V	-29.1(1)	-29.23(4)	-29.24(1)	-29.236(4)	-29.234(1)	-29.232375
	$Mg : [[Ne]2s^2 : {}^1S$					
E	-199.57(3)	-199.62(1)	-199.613(3)	-199.6122(8)	-199.6117(3)	-199.613060
T	201(2)	199.2(5)	199.3(2)	199.63(7)	199.57(2)	199.613060
V	-401(2)	-398.8(5)	-398.9(2)	-399.24(7)	-399.18(2)	-399.226121
	$Ti : [[Ar]4s^2 3d^2 : {}^3F$					
E	-848.24(9)	-848.39(3)	-848.402(9)	-848.402(2)		-848.401551
T	862(9)	852(3)	848.3(9)	848.6(3)		848.401551
V	-1710(9)	-1700(3)	-1696.7(9)	-1697.0(3)		-1696.803102

Tabla 3.3: Estimación de la energía total, cinética y potencial con Monte Carlo Variacional para la aproximación POEP no correlacionadas para el estado fundamental de los átomos de berilio, magnesio y titanio. Se trabaja con 100 bloques con Nm puntos cada uno y diez pasos de termalización

la energía cinética y la energía potencial del estado fundamental de varios átomos. Para disponer de valores de referencia se considera una aproximación sin correlaciones con vectores POEP, de manera que se pueden obtener los valores analíticos de la energía total, cinética y potencial. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados para el estado fundamental del berilio, que se ha aproximado incluyendo una función modelo con dos configuraciones, del magnesio y del titanio, estos dos átomos en aproximación monoconfiguracional. Como es de esperar, la energía total obtenida con Monte Carlo en todos los casos se estima con una desviación estadística mucho menor que la correspondiente a la energías cinética y potencial, ya que el vector estado prueba con el que se calcula se aproxima al exacto, que es autovector del hamiltoniano total pero no de cada una de las componentes del mismo. Por otra parte, en los tres átomos y en todos los muestreos realizados, se obtiene que la estimación Monte Carlo coincide con el resultado exacto dentro de la correspondiente desviación estadística.

Un segundo aspecto interesante es la posibilidad de trabajar con distintas funciones de distribución, en concreto cuando se calcula con vectores correlacionados las dos posibilidades más directas son tomar como función de distribución el cuadrado del vector estado en cada punto o bien tomar el cuadrado del vector modelo, esto es, sin incluir el cuadrado del factor de correlación en la función de distribución. Se ha realizado una comparación de estas dos opciones sobre el estado fundamental de los átomos de berilio y magnesio en las mismas configuraciones utilizadas en la Tabla 3.3. Los resultados de este test se muestran en la Tabla 3.4, donde se aprecia que la inclusión del factor de correlación en la función de distribución disminuye de forma significativa, casi un orden de magnitud, la varianza de la energía total, lo que refleja que el vector

	$Be : [[He](2s^2 + 2p^2) : {}^1S$		
$\omega(\tau)$	E	T	V
$\lvert\langle\tau \mid \Phi\rangle\rvert^2$	-14.66287(9)	14.690(4)	-29.353(4)
$\lvert F(\tau)\langle\tau \mid \Phi\rangle\rvert^2$	-14.66287(3)	14.689(4)	-29.352(4)
	$Mg : [[Ne]2s^2 : {}^1S$		
$\lvert\langle\tau \mid \Phi\rangle\rvert^2$	-199.986(2)	200.22(6)	-400.21(6)
$\lvert F(\tau)\langle\tau \mid \Phi\rangle\rvert^2$	-199.9871(3)	200.10(6)	-400.09(6)

Tabla 3.4: Aproximación óptima JPOEP para el estado fundamental del átomo de berilio ($[He](2s^2 + 2p^2) : {}^1S$) y del magnesio ($[Ne]3s^2 : {}^1S$). Cálculos con dos funciones de distribución distintas incluyendo y sin incluir el factor de correlación. El cálculo se ha realizado con 100 bloques de 10^6 movimientos y 10 de termalización.

correlacionado es una mejor aproximación a un autovalor del hamiltoniano electrostático. No se obtiene mejora en la varianza de la energía cinética, ni tampoco en la energía potencial, dado que para estos operadores el cambio de función de distribución no supone una mejor adaptación a las características de los mismos.

3.3. Diffusion Monte Carlo (DMC).

La aproximación VMC con funciones explícitamente correlacionadas proporciona buenas cotas superiores a la energía exacta no relativista de los átomos. Estas cotas dependen del factor de correlación elegido, una vez fijado el vector modelo. Para lograr la mejor aproximación con estas funciones se debería trabajar con un factor de correlación que incluyese infinitos términos en su desarrollo en las coordenadas electrón–núcleo y electrón–electrón. Un camino que permite lograr la mejor energía que se podría obtener a partir de un vector modelo, independientemente del factor de correlación usado, lo proporciona el Diffusion Monte Carlo [CeAl-1980]. Este método proporciona una solución utilizando una técnica de proyección al autovalor exacto mediante métodos estadísticos. Se dedica este capítulo a describir los elementos básicos utilizados en este trabajo. Una descripción más detallada puede encontrarse en [HLR-1994] o en el más reciente [FMNR-2001].

3.3.1. DMC y ecuación de Schrödinger.

El DMC toma como punto de partida la ecuación de Schrödinger no-relativista dependiente del tiempo, planteándola como una ecuación de difusión en tiempo imaginario. En este contexto, la solución DMC se obtiene a partir de la integración formal de la ecuación diferencial en la variable temporal y de su expresión en forma integral. Se describe a continuación con un poco de detalle cómo se llega al DMC.

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para un sistema cuya dinámica viene determinada por el hamiltoniano H puede escribirse en tiempo imaginario, $\tau = i\,t$, como

$$(H - E_T) \mid \Psi(\tau)\rangle \quad = \quad -\partial_\tau \mid \Psi(\tau)\rangle, \tag{3.32}$$

La constante E_T se introduce como elemento auxiliar y no supone más que una redefinición del origen de energías. La ecuación (3.32) es una ecuación de difusión en la variable τ. Formalmente se puede integrar en el tiempo, de tal forma que si el hamiltoniano no depende del tiempo se llega a

$$\mid \Psi(\tau)\rangle = e^{-(H-E_T)\tau} \mid \Psi(0)\rangle = G(\tau) \mid \Psi(0)\rangle \tag{3.33}$$

siendo $G(\tau)$ el propagador temporal del sistema y $\mid \Psi(0)\rangle$ un vector que representa su estado en $\tau = 0$. El vector $\mid \Psi(0)\rangle$ puede desarrollarse en términos de los vectores propios del hamiltoniano H, $\{\mid \Psi_n\rangle\}$, que constituyen una base para cualquier tiempo τ, por lo que no se hace explícita la dependencia en esta variable. Teniendo en cuenta esto, la ecuación (3.33) se puede escribir en la forma

$$\mid \Psi(\tau)\rangle \quad = \quad a_0 e^{-(E_0-E_T)\tau} \left[\mid \Psi_0\rangle + \sum_{n\neq 0} \frac{a_n}{a_0} e^{-(E_n-E_0)\tau} \mid \Psi_n\rangle \right], \tag{3.34}$$

donde se ha separado la contribución del estado de más baja energía $\mid \Psi_0\rangle$. Ahora bien, dado que

$$0 < E_n - E_0, \quad \text{para} \;\; n \neq 0$$

se tiene que que si

$$a_0 \neq 0 \;\; \text{y} \;\; |E_0 - E_T| \ll |E_n - E_0|,$$

el segundo sumando del término entre corchetes tiende a cero exponencialmente cuando τ crece. El crecimiento con τ del factor exponencial común a los dos factores, $e^{-(E_0-E_T)\tau}$, puede ser controlado haciendo $E_0 \approx E_T$, consiguiendo que para un tiempo τ aceptablemente grande el vector $\mid \Psi(\tau)\rangle$ sea proporcional al estado $\mid \Psi_0\rangle$.

En general se tiene que, a tiempo imaginario grande, la función $\mid \Psi(\tau)\rangle$ tiende al estado estacionario de más baja energía del hamiltoniano H con solapamiento no nulo con el estado inicial $\mid \Psi(0)\rangle$. Supondremos en lo que sigue que es el estado fundamental.

El DMC hace uso de este resultado formal. Así, a partir de un estado inicial casi arbitrario, busca el estado fundamental de un hamiltoniano dado, mediante la evolución de dicha función en tiempo imaginario τ hasta que se llega al equilibrio (método de proyección estocástico en tiempo imaginario de un hamiltoniano dado). Naturalmente el problema que se plantea es como construir un algoritmo que permita llevar a cabo la evolución temporal de forma correcta.

3.3.2. Ecuación integral: solución iterativa

Conseguir el vector estado $\mid \Psi(\tau)\rangle$ en un tiempo cualquiera implica poder resolver en la práctica, y no sólo a nivel formal, la ecuación (3.33) partiendo de un vector concreto en $\tau = 0$. En la práctica se trabaja en representación de coordenadas espaciales y se analiza el problema explícitamente en dicha representación, en la que la ecuación (3.33) se puede escribir en forma integral como

$$\begin{aligned} \langle R \mid \Psi(\tau)\rangle &= \langle R \mid G(\tau) \mid \Psi(0)\rangle \\ &= \int dR' \, \langle R \mid G(\tau) \mid R'\rangle\langle R' \mid \Psi(0)\rangle \\ &= \int dR' \, G(R, R'; \tau)\, \Psi(R', 0) \end{aligned} \tag{3.35}$$

donde se ha utilizado la relación de clausura en representación espacial. Además

$$G(R, R'; \tau) \equiv \langle R \mid e^{-(H-E_T)\tau} \mid R'\rangle \tag{3.36}$$

es la representación en coordenadas del propagador temporal, $G(\tau)$, de nuestro sistema. El problema está en determinar la forma de dicho propagador y, posteriormente, realizar la integral para el vector que se considere. Conocer el propagador supone ser capaz de resolver exactamente la ecuación de Schrödinger, por lo que obtenerlo plantea el mismo problema que la solución de dicha ecuación. Efectivamente, se puede mostrar, sustituyendo la ecuación (3.35) en la ecuación de Schrödinger (3.32), que el propagador en tiempo τ es solución de la ecuación

$$(H(R) - E_T)\, G(R, R'; \tau) = -\partial_\tau G(R, R'; \tau). \tag{3.37}$$

y como condición inicial en $\tau = 0$ se debe cumplir que

$$G(R, R'; 0) = \delta(R - R'). \tag{3.38}$$

Así que el problema planteado en estos términos no conduce a una solución práctica ya que no se puede resolver la ecuación anterior en general de forma exacta.

Cuando no se tiene en cuenta la interacción entre las partículas, es posible resolver exactamente el problema de difusión. Efectivamente, en este caso la ecuación (3.32) en representación de posiciones se reduce a

$$\partial_\tau \, \langle R \mid \Psi(\tau)\rangle = D \sum_{j=1}^{N} \nabla_j^2 \langle R \mid \Psi(\tau)\rangle \tag{3.39}$$

donde N es el número de partículas del sistema, $D = 1/2$ en unidades atómicas y se ha tomado $E_T = 0$.
En términos de la función de Green la ecuación (3.37) se reduce a

$$\partial_\tau G(R, R'; \tau) = D \sum_{j=1}^{N} \nabla_j^2 G(R, R'; \tau) \tag{3.40}$$

Como ésta es una ecuación de difusión en el espacio 3N-dimensional, el propagador es una Gaussiana 3N-dimensional

$$G(R, R'; \tau) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3N/2}} e^{-(R-R')^2/(2\sigma^2)} \tag{3.41}$$

con $\sigma^2 = 2\,D\,\tau$. Entonces, como

$$\frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3N/2}} e^{-(R-R')^2/(2\sigma^2)} \longrightarrow \delta(R - R') \quad \text{cuando} \quad \tau \to 0$$

se satisface la ecuación (3.38).

En la teoría de procesos estocásticos, la ecuación (3.40) es la ecuación maestra de un proceso estocástico de difusión, y su solución $\Psi(R, \tau)$ describe la distribución por difusión de partículas Brownianas en el espacio y en el tiempo. La correspondencia *partículas brownianas* $\longleftrightarrow$ *función de distribución* trabaja en ambos sentidos, pudiéndose representar la función de distribución como un conjunto de puntos brownianos o walkers aleatorios: $\Psi(R, \tau) = \sum_k \delta(R - R_k)$.
Volviendo al problema que plantea el hamiltoniano completo, es posible generar una solución para el mismo apoyándose en la solución obtenida para el problema de difusión y proponiendo llegar a la solución en tiempo τ dando n pasos de tamaño $\Delta\tau = \tau/n$, de manera que la ecuación (3.33) se puede escribir como

$$\mid \Psi(\tau)\rangle = \left[e^{-(H-E_T)\frac{\tau}{n}}\right]^n \mid \Psi(0)\rangle. \tag{3.42}$$

Para $\Delta\tau$, se construye el DMC a partir de la fórmula de Trotter-Suzuki para la exponencial de una suma de operadores

$$\begin{aligned} e^{-(H-E_T)\Delta\tau} &= e^{-(T+V-E_T)\Delta\tau} \\ &= e^{-(V-E_T)\Delta\tau/2} e^{-T\Delta\tau} e^{-(V-E_T)\Delta\tau/2} + \Theta[(\Delta\tau)^3]. \end{aligned} \tag{3.43}$$

Utilizando la expresión (3.36), el propagador puede escribirse como

$$G(R,R';\tau) \approx e^{\frac{-\Delta\tau[V(R)-E_T]}{2}}\langle R \mid e^{-\Delta\tau\hat{T}} \mid R'\rangle e^{\frac{-\Delta\tau[V(R')-E_T]}{2}} \tag{3.44}$$

siendo $\hat{T}$ el operador energía cinética. Como $\Delta\tau$ es pequeño, el propagador se puede escribir como

$$G(R,R',\Delta\tau) \approx (2\pi\sigma^2)^{-3N/2} e^{-(R-R')^2/(2\sigma^2)} e^{-(1/2[V(R)+V(R')]-E_T)\Delta\tau} \tag{3.45}$$

que es exacto hasta términos en $(\Delta\tau)^3$. Así pues, la expresión final para el vector estado en $\tau+\Delta\tau$ en la aproximación $\Delta\tau \to 0$, incluyendo sólo términos lineales en $\Delta\tau$ en el propagador, es

$$\begin{aligned}\langle R \mid \Psi(\tau+\Delta\tau)\rangle &= \int dR'\, e^{-(R-R')^2/(2\sigma^2)} \\ &\qquad e^{-(1/2[V(R)+V(R')]-E_T)\Delta\tau}\, \langle R' \mid \Psi(\tau)\rangle\end{aligned} \tag{3.46}$$

Para lograr el resultado para un tiempo finito la ecuación de evolución (3.46) se ha de iterar con $\Delta\tau$ pequeño un número muy elevado de veces, hasta llegar al valor de tiempo imaginario grande, de forma que se haya proyectado la componente de $\mid \Psi(\tau)\rangle$ en el estado fundamental. El objetivo es que las componentes en $\langle R \mid \Psi(\tau=0)\rangle$ de los estados excitados que dependen del tiempo en la forma $\langle \Psi_n \mid \Psi(\tau=0)\rangle e^{-(E_n-E_0)\tau}$, tengan contribución despreciable. Al tender a cero exponencialmente cabe esperar que si la función de partida es próxima al estado fundamental, es decir tiene un gran solapamiento con este estado o bien $\langle \Psi(\tau=0) \mid H \mid \Psi(\tau=0)\rangle \sim E_0$, la convergencia en $\Delta\tau$ sea rápida.

3.3.3. Solución mediante simulación Monte Carlo.

La ecuación (3.46) no es trivial de resolver ya que se trata de una integral multidimensional que debe ser aplicada de forma iterada. Así, aunque en el primer paso con una elección adecuada de $\mid \Psi(0)\rangle$ se pueda realizar una integración analítica, es improbable que esto se pueda seguir haciendo en pasos sucesivos. Naturalmente los métodos de integración basados en diferencias finitas tampoco son aplicables. La simulación estadística o Monte Carlo del proceso de evolución temporal es una alternativa que permite resolver el problema, y presenta cualidades importantes al ser de aplicación general y no estar limitada por la forma del vector $\mid \Psi(0)\rangle$ en el instante inicial o instantes posteriores.

En el proceso de simulación, el representante del vector estado en coordenadas se representa por un conjunto de puntos en el espacio de coordenadas del sistema, que se conocen habitualmente

como configuraciones o walkers. En una cuadratura de tipo Monte Carlo, como hemos visto, se generan los puntos del dominio de integración a partir de una función de distribución que, como tal, debe ser definida positiva en el rango considerado. En el integrando en la ecuación (3.46) aparece la función de onda en τ y el propagador. Este es típicamente una exponencial y por tanto definido positivo. Así, para la aplicación de la integración de tipo estocástico es necesario que la evolución temporal a lo largo de la simulación proporcione representantes del vector $\mid \Psi(\tau)\rangle$ en el espacio de configuración de signo positivo. Suponiendo que se verifica esta condición, a efectos del proceso de simulación, el representante del vector estado en un instante τ determinado será

$$\langle R' \mid \Psi(\tau)\rangle \quad \rightarrow \quad \sum_{i=1}^{M(\tau)} \delta(R' - R'_i) \tag{3.47}$$

donde cada R'_i es un punto del espacio de configuración del sistema que va evolucionando al aumentar τ y que se denomina *walker*. Así, la solución a la ecuación de evolución temporal (3.46) se pretende obtener generando a partir del conjunto de walkers en τ, $\{R'_1, \ldots, R'_{M(\tau)}\}$, otro conjunto de walkers en $\tau + \Delta\tau$:

$$\{R'_1, \ldots, R'_{M(\tau)}\} \longrightarrow \{R_1, \ldots, R_{M(\tau+\Delta\tau)}\}$$

siguiendo la dinámica marcada por la ecuación (3.46). Para ver como se generan los nuevos walkers, sustituimos (3.47) en la ecuación de evolución (3.46)

$$\begin{aligned}
\langle R \mid \Psi(\tau + \Delta\tau)\rangle &= \int dR' \; e^{-(R-R')^2/(2\sigma^2)} e^{-(1/2[V(R)+V(R')]-E_T)\Delta\tau} \; \langle R' \mid \Psi(\tau)\rangle \\
&= \int dR' \; e^{-(R-R')^2/(2\sigma^2)} e^{-(1/2[V(R)+V(R')]-E_T)\Delta\tau} \; \sum_{i=1}^{M(\tau)} \delta(R' - R'_i) \\
&= \sum_{i=1}^{M(\tau)} e^{-(R-R'_i)^2/(2\sigma^2)} e^{-(1/2[V(R)+V(R'_i)]-E_T)\Delta\tau}
\end{aligned} \tag{3.48}$$

Para poder seguir el proceso de evolución, esta expresión debe poderse escribir como la ecuación (3.47), esto es

$$\langle R \mid \Psi(\tau + \Delta\tau)\rangle \quad \rightarrow \quad \sum_{i=1}^{M(\tau+\Delta\tau)} \delta(R - R_i) \tag{3.49}$$

Para lograrlo lo relevante es notar que en la ecuación (3.48) la distancia entre los walkers antes y después de la evolución, $R'_i - R_i$, sigue una distribución gaussiana. Esto significa que los nuevos puntos, R_i, se deben obtener a partir de los originales de forma que la distancia entre ellos

siga una distribución normal de media cero y varianza σ^2. El factor adicional que aparece en la ecuación (3.48)

$$\omega_i = e^{-(1/2[V(R)+V(R_i')]-E_T)\Delta\tau} \tag{3.50}$$

se puede considerar como el peso que tiene cada nuevo punto en la nueva distribución. Para incluir este peso y obtener una representación de la función de onda del tipo buscado, lo que se hace es replicar el punto tantas veces como indica su peso. Dado que el peso es un número real, una posibilidad es tomar un número de réplicas igual a la parte entera del número real, pero esto eliminaría todos los puntos cuyo valor de ω_i sea menor que la unidad. Para evitarlo, una solución que introduce aleatoriedad al proceso es el siguiente: se implementan m_i copias con $m_i = \text{int}(\omega_i + \xi_U)$, siendo $\text{int}(q)$ la parte entera de q y ξ_U un número aleatorio distribuido uniformemente entre 0 y 1. De esta forma $M(\tau)$ y $M(\tau + \Delta\tau)$ serán en general diferentes.
Según lo expuesto, el algoritmo base del DMC se puede resumir en los puntos siguientes

1. Se parte de un conjunto $\{R_1', \ldots, R_{M(\tau)}'\}$ de walkers en el espacio de configuración de nuestro sistema.

2. Para cada walker R_i' de la representación del vector estado se genera un nuevo walker R_i según la ecuación

$$R_i = R_i' + \sigma\xi_{G(0,1)} \tag{3.51}$$

   donde $\xi_{G(0,1)}$ representa números aleatorios que siguen una distribución gaussiana de media cero y varianza 1.

3. De cada nuevo walker, R_i, se toman m_i réplicas con

$$m_i = \text{int}(\omega_i + \xi_U) \tag{3.52}$$

   por tanto, tras el paso de tiempo se tendrán $M(\tau+\Delta\tau) = \sum_i m_i$ walkers, $\{R_1', \ldots, R_{M(\tau+\Delta\tau)}'\}$, como representación del representante del vector.

4. En $\tau = 0$, se ha de tomar una configuración inicial para proceder a evolucionar en el tiempo imaginario según el esquema anterior. Un buen punto de partida lo constituyen un conjunto de configuraciones distribuidas según alguna función de onda variacional del sistema y generadas, por ejemplo, siguiendo el algoritmo de Metropolis.

3.3.4. Cálculo de la energía

Queda por establecer como se determina en esta aproximación el valor de la energía del estado aproximado. El procedimiento que se sigue es el siguiente. Para tiempos suficientemente grandes se tiene que

$$\langle R \mid \Psi(\tau)\rangle = a_0 e^{-(E_0-E_t)\tau}\langle R \mid \Psi(0)\rangle \tag{3.53}$$

Además

$$\int dR\, \langle R \mid \Psi(\tau)\rangle = \int dR \sum_{i=1}^{M(\tau)} \delta(R-R_i) = M(\tau) \tag{3.54}$$

donde se ha tenido en cuenta que el representante del vector en el DMC viene dado por la ecuación (3.47). Por tanto, teniendo en cuenta la relación (3.53) en esta ecuación, se obtiene

$$M(\tau) = \int dR\, \langle R \mid \Psi(\tau)\rangle = a_0\, e^{-(E_0-E_t)\tau} \int dR\, \langle R \mid \Psi(0)\rangle. \tag{3.55}$$

En el paso temporal siguiente se obtiene un nuevo conjunto de configuraciones y la ecuación anterior se convierte en

$$M(\tau+\Delta\tau) = a_0\, e^{-(E_0-E_t)(\tau+\Delta\tau)} \int dR\, \langle R \mid \Psi(0)\rangle \tag{3.56}$$

El cociente de las ecuaciones (3.56) y (3.55) proporciona la ecuación

$$\frac{M(\tau+\Delta\tau)}{M(\tau)} = e^{-(E_0-E_t)\Delta\tau} \Rightarrow -E_0 + E_t = \frac{1}{\Delta\tau}\ln\left[\frac{M(\tau+\Delta\tau)}{M(\tau)}\right] \tag{3.57}$$

A partir de esta se puede despejar el valor de E_0 obteniéndose

$$E_0 = E_t + \frac{1}{\Delta\tau}\ln\left[\frac{M(\tau)}{M(\tau+\Delta\tau)}\right] \tag{3.58}$$

El proceso se resume en que hay que contar el número de configuraciones antes y después de dar el paso y operar como se indica en la ecuación anterior. El promedio a toda la simulación proporciona una estimación de la energía del estado fundamental denominada *energía growth*.

3.4. Diffusion Monte Carlo con Importance Sampling

El algoritmo DMC *crudo* descrito en el apartado anterior es poco eficiente desde un punto de vista operativo. Entre otras razones ocurre que el factor que determina la variación del número de configuraciones, 'branching', es proporcional a la exponencial del potencial, cantidad que fluctúa mucho a lo largo del paseo aleatorio y provoca grandes incertidumbres estadísticas. Además, en el algoritmo anterior los pasos son isótropos, regidos exclusivamente por movimientos gaussianos alrededor de cada posición sin referencia a las propiedades del estado que se pretende construir. Es necesario buscar una alternativa que permita suavizar el factor de 'branching' e introducir en los movimientos de las configuraciones información (aproximada) sobre el vector estado que se construye, de manera que dirija el movimiento a las zonas de mayor peso en dicho estado.

3.4.1. Utilización de una función de onda prueba.

Se pueden conseguir algunos de los objetivos marcados tomando como referencia un vector que proporcione una aproximación al estado a construir, que se puede obtener, por ejemplo, mediante Monte Carlo Variacional. Este vector auxiliar (trial function) se utiliza para dirigir los pasos del camino aleatorio hacia las zonas de mayor peso y permite suavizar el término de 'branching'. Es la solución práctica más utilizada y su introducción en el algoritmo se realiza de forma directa como sigue. Se define la función

$$f(R,\tau) \equiv \langle R \mid \Psi_t\rangle\langle R \mid \Psi(\tau)\rangle, \tag{3.59}$$

siendo $\mid \Psi(\tau)\rangle$ la solución exacta de la ecuación de Schrödinger en tiempo imaginario τ y $\mid \Psi_t\rangle$ el vector auxiliar elegido. La ecuación de Schrödinger en tiempo imaginario para $\mid \Psi(\tau)\rangle$ establece que

$$\begin{aligned} \partial_\tau \Psi(R,\tau) &= -(H - E_T)\Psi(R,\tau) \\ &= D\nabla^2\Psi(R,\tau) + [E_T - V(R)]\Psi(R,\tau) \end{aligned} \tag{3.60}$$

En lo que sigue se define $\nabla^2 = \sum_i \nabla_i^2$ y $\vec{\nabla}F(R)\cdot\vec{\nabla}G(R) = \sum_i \vec{\nabla}_i F(R)\cdot\vec{\nabla}_i G(R)$. Si se utiliza la ecuación (3.59) se obtiene que $f(R,\tau)$ satisface la ecuación

$$\begin{aligned} \partial_\tau f(R,\tau) = \Big[D\Big(&\nabla^2 + (\nabla^2 \ln\langle R \mid \Psi_t\rangle) - (\vec{\nabla}\ln\langle R \mid \Psi_t\rangle)^2 - 2(\nabla^2\ln\langle R \mid \Psi_t\rangle) \\ &-2(\vec{\nabla}\ln\langle R \mid \Psi_t\rangle)\cdot\vec{\nabla}\Big) - V(R) + E_T\Big] f(R,\tau) \end{aligned} \tag{3.61}$$

La expresión se puede simplificar introduciendo la energía local de forma paralela a como se hace en el Monte Carlo Variacional, esto es

$$E_L(R) \equiv \frac{H\langle R \mid \Psi_t\rangle}{\langle R \mid \Psi_t\rangle} = \frac{\left(-D\nabla^2 + V(R)\right)\langle R \mid \Psi_t\rangle}{\langle R \mid \Psi_t\rangle}, \tag{3.62}$$

Obteniéndose como expresión final para la ecuación (3.61) la forma

$$\begin{aligned}\partial_\tau f(R,\tau) &= \Big[D\left(\nabla^2 - 2(\nabla^2 \ln\langle R \mid \Psi_t\rangle)\right.\\ &\quad \left. -2(\vec{\nabla}\ln\langle R \mid \Psi_t\rangle)\cdot\vec{\nabla}\right) - (E_L(R) - E_T)\Big] f(R,\tau)\end{aligned} \tag{3.63}$$

Si se define la velocidad de deriva (ó fuerza de deriva) como

$$\vec{v}_D(R) = \vec{\nabla} ln\langle R \mid \Psi_t\rangle = \frac{\vec{\nabla}\Psi_t(R)}{\Psi_t(R)}, \tag{3.64}$$

se puede reescribir (3.63) como

$$\begin{aligned}\partial_\tau f(R,\tau) &= D\nabla^2 f(R,\tau) - \vec{\nabla}\cdot[\vec{v}_D(R) f(R,\tau)]\\ &\quad - (E_L(R) - E_T)\, f(R,\tau),\end{aligned} \tag{3.65}$$

que es una ecuación de difusión para la función de distribución $f(R,\tau)$, similar a la ecuación de Fokker-Planck pero con un término extra, $-(E_L(R) - E_T)\, f(R,\tau)$, que no es la derivada logarítmica de la distribución en el equilibrio, que es la fuerza de deriva en dicha ecuación, pero que juega el mismo papel en este caso. El objetivo es resolver la ecuación anterior siguiendo un esquema similar al expuesto anteriormente para el caso sin importance sampling.

3.4.2. Propagadores con Importance Sampling.

Para resolver por simulación Monte Carlo la ecuación (3.63) se procede paralelamente al caso sin importance sampling. El punto de partida es escribir dicha ecuación en la misma forma, esto es

$$-\partial_\tau f(R,\tau) = (\tilde{H} - E_T) f(R,\tau) \tag{3.66}$$

con

$$\tilde{H} \equiv -D\left(\nabla^2 + 2(\nabla^2 \ln\langle R \mid \Psi_t\rangle) + 2(\vec{\nabla}\ln\langle R \mid \Psi_t\rangle)\cdot\vec{\nabla}\right) + E_L(R) \tag{3.67}$$

El objetivo es construir la ecuación integral equivalente a esta ecuación. Para esto se define la función de Green en la forma

$$(\tilde{H}(R) - E_T)\tilde{G}(R, R'; \tau) = -\partial_\tau \tilde{G}(R, R'; \tau) \tag{3.68}$$

$$\tilde{G}(R, R'; 0) = \delta(R - R') \tag{3.69}$$

En términos de esta función de Green la ecuación (3.66) se puede escribir como

$$f(R, \tau) = \int dR' \; \tilde{G}(R, R'; \tau) \, f(R', 0) \tag{3.70}$$

De nuevo se utiliza la aproximación de tiempo imaginario pequeño para lograr una forma explícita para la función de Green que permita utilizar en la práctica la ecuación integral. Para esto se separa $\tilde{H} - E_T$ como la suma de los términos

$$\tilde{H}_D \equiv -D\left(\nabla^2 + 2(\nabla^2 \ln\langle R \mid \Psi_t\rangle) + 2(\vec{\nabla}\ln\langle R \mid \Psi_t\rangle) \cdot \vec{\nabla}\right) \tag{3.71}$$

$$\tilde{H}_B \equiv E_L(R) - E_T \tag{3.72}$$

Las funciones de Green correspondientes a cada una de los dos sumandos son las soluciones de las ecuaciones

$$-\partial_\tau \tilde{G}_D(R, R'; \tau) = \tilde{H}_D \tilde{G}_D(R, R'; \tau) \tag{3.73}$$

$$-\partial_\tau \tilde{G}_B(R, R'; \tau) = \tilde{H}_B \tilde{G}_B(R, R'; \tau) \tag{3.74}$$

con las correspondientes condiciones iniciales. Haciendo un desarrollo de la exponencial que se obtiene al integrar las ecuaciones anteriores, la función de Green total se puede escribir, hasta términos proporcionales a $(\Delta\tau)^2$, como

$$\tilde{G}(\tau) = \tilde{G}_D(\tau)\tilde{G}_B(\tau) + \Theta[(\Delta\tau)^2] \tag{3.75}$$

de manera que la ecuación de evolución (3.70) a orden $\Delta\tau$ será

$$f(R, \tau + \Delta\tau) = \int dR' \; \tilde{G}_B(R, R', \Delta\tau)\tilde{G}_D(R, R', \Delta\tau) f(R', \tau) \tag{3.76}$$

La función de Green $\tilde{G}_B(R, R', \tau)$ tiene la misma expresión que en el caso sin importance sampling pero sustituyendo el potencial por la energía local

$$\tilde{G}_B(R, R', \tau) = e^{-(1/2[E_L(R) + E_L(R')] - E_T)\tau} \tag{3.77}$$

donde se ha tomado una solución simétrica para asegurar el balance detallado en la simulación.

La función de Green $\tilde{G}_D$, se obtiene resolviendo la ecuación diferencial (3.73) que, dada la forma de $\tilde{H}_D$, conduce a una solución similar a la obtenida para la función de Green de difusión. Concretamente,

$$\tilde{G}_D(R, R'; \Delta\tau) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3N/2}} e^{-(R - R' - \sigma^2(\vec{\nabla}\ln\langle R' \mid \Psi_t\rangle))^2/(2\sigma^2)} \tag{3.78}$$

donde $\sigma^2 = 2D\Delta\tau$. Sustituyendo en la ecuación de evolución

$$\begin{aligned} f(R, \tau + \Delta\tau) &= \int dR' \; e^{-(1/2[E_L(R)+E_L(R')]-E_T)\Delta\tau} \\ & \quad e^{-(R-R'-\sigma^2(\vec{\nabla}\ln\langle R'|\Psi_t\rangle))/(2\sigma^2)} f(R', \tau) \end{aligned} \tag{3.79}$$

Se observa que, a diferencia de la parte 'branching', la parte difusiva del propagador no es simétrica

$$\tilde{G}(R, R'; \Delta\tau) \neq \tilde{G}(R', R; \Delta\tau) \tag{3.80}$$

3.4.3. Simulación DMC con importance sampling

Se ha establecido como forma aproximada del propagador en tiempo imaginario, válida en la zona $\Delta\tau \to 0$, la expresión

$$\tilde{G}(\tau) \approx \tilde{G}_D(\tau)\tilde{G}_B(\tau) \tag{3.81}$$

Esta suele ser una aproximación adecuada en las regiones donde la energía local y la fuerza de deriva tienen un buen comportamiento, es decir, lejos de las superficies nodales o de las singularidades del potencial. En el entorno de estas regiones, a pesar de tomar un paso de tiempo pequeño, los conmutadores no incluidos en la aproximación a la fórmula de Trotter pueden tener contribución no despreciable. El remedio más simple es tomar pasos de tiempo más pequeños, aunque esto hace la simulación menos eficiente.

Una mejora del algoritmo [RCAL-1982] se obtiene introduciendo una condición de rechazo en la propagación determinada por $\tilde{G}_D(\tau)$. La forma concreta en que se impone esta condición de rechazo se determina haciendo que la propagación verifique la condición de balance detallado, que no cumple la expresión de propagador como producto, ecuación (3.75), y sí el propagador exacto. Además, sería conveniente en el diseño del término de rechazo, que si la función prueba fuese la solución exacta, el algoritmo proporcionara la solución exacta para cualquier valor de

$\Delta\tau$. Para lograrlo, se parte de esta última observación y notamos que es posible hacer un cálculo Monte Carlo Variacional basándose en un formalismo de Fokker-Plank mediante un algoritmo muy parecido al Diffusion Monte Carlo. Así, el método Diffusion Monte Carlo se reduce a un Monte Carlo Variacional si [HLR-1994]

1. El muestreo se hace únicamente con $\tilde{G}_{\mathrm{D}}(R', R; \Delta\tau)$
2. Los pasos, $R' \to R$ se aceptan con una determinada probabilidad $A(R, R'; \Delta\tau)$

Por tanto, en el DMC se propone esta misma condición de aceptación rechazo, de forma que los puntos R muestreados según $\tilde{G}_{\mathrm{D}}$ son aceptados con probabilidad $A(R, R'; \Delta\tau)$, siendo

$$A(R, R'; \Delta\tau) = \text{mín}(1, q(R, R'; \Delta\tau)) \tag{3.82}$$

$$q(R, R'; \Delta\tau) = \frac{|\langle R \mid \Psi_t\rangle|^2 \tilde{G}_{\mathrm{D}}(R', R; \Delta\tau)}{|\langle R' \mid \Psi_t\rangle|^2 \tilde{G}_{\mathrm{D}}(R, R'; \Delta\tau)} \tag{3.83}$$

con esto se garantiza que el muestreo verifica el balance detallado y que, si la función guía es la función exacta, lo que se está haciendo es, para todo paso de tiempo, un VMC con la función exacta.

Un aspecto técnico importante es que el porcentaje de pasos aceptados depende fuertemente del paso de tiempo $\Delta\tau$, tendiendo a la unidad en el límite de paso de tiempo cero. Si el paso de tiempo es grande, se rechaza un número excesivo de pasos y la condición que acabamos de introducir proporciona una distribución incorrecta de walkers. La regla comúnmente aceptada [FMNR-2001] es elegir pasos de tiempo de forma que el porcentaje de pasos aceptados supere el 99 %. Se puede observar, además, que el incluir la condición de rechazo, Eqs. (3.82) y (3.83), disminuye el error de paso de tiempo al utilizar una función de Green aproximada. Para ilustrar lo expuesto, en la Tabla 3.5 se muestran los resultados de dos simulaciones DMC, sin y con la condición de rechazo, para el átomo de berilio para distintos pasos de tiempo. En el segundo caso se incluye también el porcentaje de aceptación. Los mismos resultados se ilustran en la figura 3.1. La función prueba usada en ambas simulaciones es la misma, $\Psi = F\Phi$, con Φ monoconfiguracional. Es evidente la ventaja de incluir la condición de rechazo.

Tiempo	Sin Metropolis	Con Metropolis	
$\Delta\tau$	E	E	Acep Metrop
0.0002	-14.65692(9)	-	-
0.0003	-14.65706(7)	-	-
0.0004	-14.65684(9)	-	-
0.0005	-14.6568(1)	-14.65730(8)	99.977
0.0010	-14.6565(2)	-14.65711(8)	99.940
0.0020	-	-14.65684(8)	99.841
0.0030	-	-14.65692(7)	99.722
0.0040	-	-14.65692(8)	99.589
0.0050	-	-14.65675(7)	99.444
0.0060	-	-14.65653(6)	99.291

Tabla 3.5: Resultados JPOEP con y sin paso Metropolis para el Be. Para el cálculo del valor esperado se han dividido los puntos en 100 bloques. Inicialmente se parte de 500 walkers

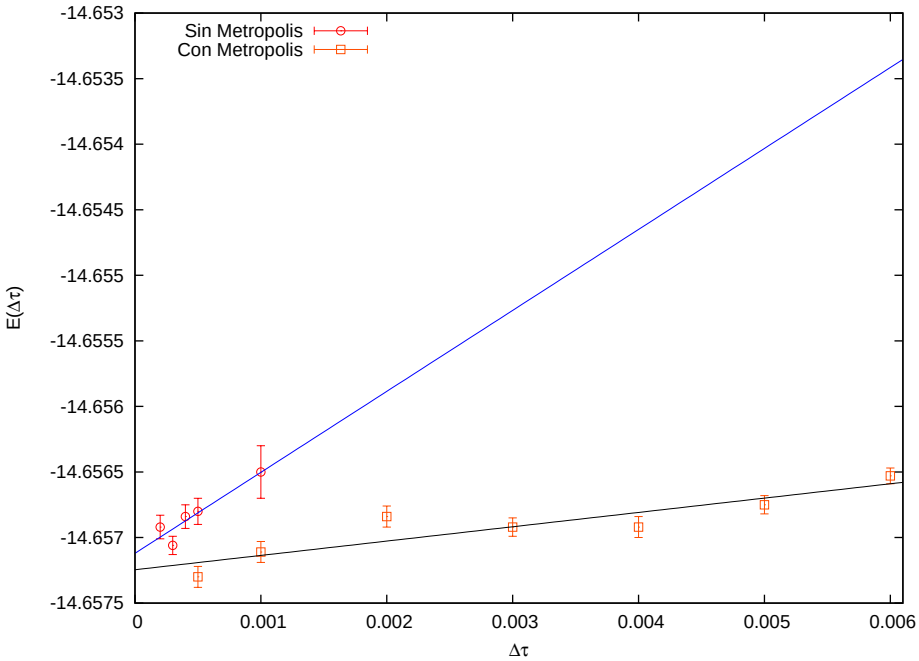

Figura 3.1: Dependencia de la energía con el paso de tiempo usando distintos algoritmos Diffusion Monte Carlo. El cálculo es para el berilio con correlaciones y una sola configuración, Tabla 3.5

Considerando todos los elementos expuestos, el algoritmo de simulación con importance sampling es similar al que se sigue en el caso de no incluirlo y se resume en los pasos siguientes:

1. Se fija un paso de tiempo determinado.

2. En $\tau = 0$, se parte de un conjunto de configuraciones que representan el vector estado, $\{R'_1, \ldots, R'_{M(0)}\}$.

3. Para cada R'_i se genera un nuevo punto R_i a partir de la ecuación

$$R_i = R'_i + \xi_{G(0,\sigma^2)} + \sigma^2 v_D(R'), \tag{3.84}$$

   donde $\xi_{G(0,\sigma^2)}$ es un número aleatorio con una distribución gaussiana de media cero y varianza $\sigma^2 = \Delta\tau$.

4. Se acepta el paso con probabilidad A, ecuación (3.82).

5. De cada nueva posición tomamos m_i réplicas, con

$$\begin{aligned} m_i &= \mathrm{int}(\omega_i + \xi_U) \\ \omega_i &= e^{-\left[\frac{1}{2}(E_L(R)+E_L(R'))-E_T\right]\Delta\tau} \end{aligned} \tag{3.85}$$

   por tanto, tras el paso tendremos

$$M(\tau + \Delta\tau) = \sum_i m_i \tag{3.86}$$

6. El algoritmo se repite para varios pasos de tiempo $\Delta\tau$ y se extrapola a $\Delta\tau \to 0$.

Comparando con el algoritmo variacional, la fuerza de deriva proporciona una distribución de configuraciones según $|\langle R \mid \Psi_t\rangle|^2$. El término de 'branching' es el que corrige la distribución, eliminando configuraciones en unas zonas e incrementándolas en otras, consiguiendo que la distribución final sea la correspondiente a $\langle R \mid \Psi_0\rangle\langle R \mid \Psi_t\rangle$.

Destacar por último los dos puntos siguientes:

1. Se plantea en primer lugar la cuestión de si es más eficiente incluir el paso de Metropolis tras mover cada electrón o si se impone tras hacer el movimiento de todos los electrones. Ambas posibilidades se usan. La desventaja de moverlos todos y ver si se acepta el paso o no, es que en este caso la probabilidad de aceptación se reduce considerablemente. Por tanto, se espera en principio que aceptar un electrón cada vez sea más eficiente.

2. En segundo lugar hay que considerar que al rechazar en el algoritmo de Metropolis algunos pasos, se modifica el paso de tiempo por lo que en realidad se hace la evolución con un tiempo efectivo. Es necesario, por tanto, determinar el valor de dicho tiempo efectivo a lo largo de la simulación, que se calcula multiplicando el tanto por uno de pasos aceptados por $\Delta\tau$, debiéndose usar este tiempo para hacer el 'branching'.

Existen otros algoritmos basados en aproximaciones de orden superior de la función de Green a tiempo pequeño, que conducen a dependencias cuadráticas en el paso del tiempo de las cantidades calculadas, ver por ejemplo [VrRo-1986, BoCa-1994, SBC-2002]. Con estos algoritmos se puede emplear un paso de tiempo mayor, pero en general aumenta el coste por paso.

3.4.4. Valores medios DMC con importance sampling.

Alcanzado el régimen asintótico, es decir una vez iterada la ecuación (3.79) un número elevado de veces de forma que se ha alcanzado un estado de equilibrio, se dispone de un conjunto de configuraciones distribuidas de acuerdo con esta función, que es

$$f(R, \tau \to \infty) \quad \to \quad \langle R \mid \Psi_0 \rangle \langle R \mid \Psi_t \rangle, \tag{3.87}$$

siendo $\mid \Psi_0 \rangle$ la solución exacta para el estado fundamental. Si una vez alcanzado este régimen se sigue iterando la ecuación (3.79), se obtienen distintas representaciones finitas de esta misma distribución al haberse logrado la estabilidad. Por tanto, para el cálculo de los valores esperados se puede proceder como sigue:

1. Se parte de una configuración inicial que se hace evolucionar según el algoritmo DMC durante un número elevado de pasos. Durante esta parte del proceso no se calcula nada, son pasos denominados de equilibración.

2. Alcanzado el régimen asintótico, se siguen dando pasos, calculando las cantidades de interés en cada uno de ellos. Usualmente se consideran los pasos agrupados en bloques, y lo que se hace es no calcular en los primeros bloques (de equilibración).

En estas condiciones se logra un conjunto de configuraciones distribuidas según $\Psi_0(R)\Psi_t(R)$. En este punto se puede aplicar el teorema del valor medio para calcular valores esperados de las cantidades de interés. (En lo que sigue se elimina τ de la notación ya que se está en régimen de estabilidad y por tanto independiente del tiempo.)

Al no disponer de la forma funcional del representante del vector exacto $\mid \Psi_0 \rangle$, solo se sabe operar con cualquier operador sobre el vector auxiliar $\mid \Psi_t \rangle$. Es evidente que las cantidades que

se pueden promediar con los elementos que proporciona el DMC deben poderse escribir en la forma

$$\langle O\rangle_f = \frac{\langle \Psi_0 \mid O \mid \Psi_t\rangle}{\langle \Psi_0 \mid \Psi_t\rangle} = \frac{\int dR\ f(R)\, O_L(R)}{\int dR\ f(R)} \approx \sum_M O_L(R_i) \tag{3.88}$$

con

$$O_L(R) = \frac{O(R)\langle R \mid \Psi_t\rangle}{\langle R \mid \Psi_t\rangle}, \quad \text{y} \quad f(R) = \langle R \mid \Psi_0\rangle\langle R \mid \Psi_t\rangle. \tag{3.89}$$

Los puntos $\{R_i\},\ i = 1, \ldots, M$, están distribuidos según $f(R)$. Los valores esperados calculados de esta forma se conocen como 'mixed'. El valor esperado del hamiltoniano, o 'mixed' del hamiltoniano H, coincide con el valor de la energía del estado fundamental y tiene una consideración especial. Se tiene que

$$\langle H\rangle_f \quad = \quad \frac{\int dR\ \Psi_0(R)\Psi_t(R)\frac{H\Psi_t(R)}{\Psi_t(R)}}{\int dR\ \Psi_0(R)\Psi_t(R)} = \frac{\int dR\ [E_0\Psi_0(R)]\,\Psi_t(R)}{\int dR\ \Psi_0(R)\Psi_t(R)} = E_0 \tag{3.90}$$

donde se aprovecha el carácter autoadjunto del hamiltoniano H y que $H \mid \Psi_0\rangle = E_0 \mid \Psi_0\rangle$. Debido a su mayor estabilidad, y por tanto menor error numérico, las energías DMC presentadas en este trabajo se han determinado con el estimador mixed de la energía.

La propiedad usada en el caso del hamiltoniano la cumple cualquier operador autoadjunto que tenga $\mid \Psi_0\rangle$ como autofunción, por tanto es válido para operadores, O, que conmuten con el hamiltoniano $[H, O] = 0$, ya que en este caso es trivial demostrar que

$$\langle \Psi_0 \mid O \mid \Psi_0\rangle_{\Psi_0^2} \quad = \quad \langle \Psi_0 \mid O \mid \Psi_t\rangle = \langle \Psi_0\Psi_t \mid \frac{O\Psi_t}{\Psi_t}\rangle. \tag{3.91}$$

Así que el valor esperado exacto coincide con el 'mixed'. Si el operador no conmuta con H, se suele usar la siguiente aproximación

$$\langle O\rangle_{\Psi_0^2} \quad \approx \quad 2\langle O\rangle_f - \langle O\rangle_{\Psi_t^2} \tag{3.92}$$

3.4.5. Aproximación DMC con nodos fijos (Fixed node).

El desarrollo realizado para el DMC con importance sampling se basa en que la función $f(R, \tau)$ es una función de distribución para cualquier tiempo τ, lo que supone que debe ser definida positiva en todo el espacio. Esto es cierto para cualquier tipo de vector estado, fermiónico o

bosónico, si las hipersuperficies nodales del vector prueba utilizado y las del vector exacto coinciden, pero esto en general no es así. Por tanto, en el proceso de difusión se tenderá a poblar los bucles que den más peso al valor del hamiltoniano y el límite natural con cualquier vector auxiliar, y por tanto la solución de la ecuación de Schrödinger, será el estado sin nodos. En un sistema de N cuerpos, ésta es la componente del estado fundamental del sistema bosónico no ortogonal con la función de onda prueba.

Para obtener el estado fundamental fermiónico (que es un estado excitado del hamiltoniano), es necesario imponer algunas restricciones al proceso de difusión. Una posibilidad es restringir la simulación a un dominio del espacio de configuración en la que las superficies nodales del vector auxiliar sean fijas y no cambien en el proceso de evolución. Esto se puede hacer exigiendo que el proceso de difusión se realice de forma independiente sobre cada región en la que el vector auxiliar $\mid \Psi_t\rangle$ tenga signo definido, esto es, no se permita que puntos de una región con signo definido pasen a otras regiones con signo diferente. Esto conduce a una solución aproximada si los nodos del vector auxiliar no coinciden con los de la solución exacta y la energía tras el proceso de difusión no coincide con el valor exacto. Sin embargo se puede demostrar que constituye una cota superior a dicho valor exacto [RCAL-1982, Cepe-1991].

La implementación de esta aproximación de nodos fijos es sencilla. En la práctica basta determinar, tras cada cambio de configuración, si ha variado el signo del representante del vector auxiliar. Si el cambio de signo se ha producido, la nueva configuración se rechaza directamente. Todos los resultados DMC de este trabajo han sido obtenidos en la aproximación de nodos fijos y por tanto son cotas variacionales a la correspondiente energía del estado.

3.4.6. Comportamiento de la aproximación DMC en átomos.

Una vez analizadas las características principales de la aproximación DMC y la forma de implementarla, la finalidad de este trabajo es utilizarla para el cálculo del estado fundamental de los átomos, obteniendo de esta forma la mejor estimación de la energía no relativista que se puede obtener en la actualidad para sistemas medios y pesados. Pero antes de mostrar resultados es conveniente hacer un estudio de la importancia que tienen en los resultados tanto la función de onda prueba como el paso de tiempo, que depende del número de electrones, ya que estos dos factores son elementos clave que limitan la eficiencia de la aproximación.

Importancia de la función prueba

La función de onda prueba con la que se trabaje resulta fundamental a la hora de realizar cálculos DMC, ya que como se ha indicado previamente, su superficie nodal condiciona los resultados,

de manera que en el límite donde la superficie nodal de la función de onda auxiliar (prueba) coincida con la exacta, se puede obtener la solución no relativista exacta. Para ilustrar este comportamiento se realiza un estudio variando la función de onda auxiliar, y por tanto cambiando su superficie nodal. Los resultados del estudio se muestran en la Tabla 3.6 donde se presenta un análisis para el estado fundamental del átomo de carbono. Se hacen distintas simulaciones usando diferentes funciones guía. En primer lugar se presentan los resultados de la energía en función del paso de tiempo usando funciones POEP y JPOEP que tienen la misma superficie nodal. Se incluyen también las energías usando dos funciones guía multiconfiguracionales, la primera J-MC^2 con las configuraciones $2s^22p^2 + 2p^4$ y la segunda $J-MC^5$ con las cinco configuraciones siguientes $2s^22p^2 + 2p^4 + 2s2p^23s + 3s3p^23d + 2s^22p3p$. Estos resultados están representamos gráficamente en la figura 3.2 junto con la extrapolación en cada caso y la estimación del valor de la energía exacta no relativista [CGDPF-1993].

Tiempo	$\Psi_t = \Psi_{POEP}$		$\Psi_t = \Psi_{JPOEP}$		$\Psi_t = \Psi_{J-MC^2}$		$\Psi_t = \Psi_{J-MC^5}$	
$\Delta\tau$	E	Acep	E	Acep	E	Acep	E	Acep
0.0002	-	-	-	-	-	-	-37.84088(7)	99.985 %
0.0005	-37.8284(5)	99.946 %	-37.8294(2)	99.945 %	-37.8337(2)	99.945 %	-37.84068(5)	99.945 %
0.0010	-37.8295(5)	99.859 %	-37.8288(2)	99.857 %	-37.8333(2)	99.857 %	-37.84033(5)	99.857 %
0.0015	-	-	-37.8291(2)	99.751 %	-	-	-	-
0.0020	-37.8313(5)	99.639 %	-37.8286(2)	99.633 %	-37.8327(2)	99.632 %	-37.83983(5)	99.633 %
0.0025	-	-	-37.8282(1)	99.506 %	-	-	-	-
0.0030	-37.8322(4)	99.381 %	-37.8285(2)	99.371 %	-37.8321(2)	99.370 %	-37.83939(5)	99.370 %
0.0040	-37.8332(4)	99.098 %	-37.8276(2)	99.084 %	-37.8319(1)	99.083 %	-37.83899(5)	99.082 %
0.0050	-37.8345(4)	98.797 %	-37.8274(1)	98.777 %	-37.8314(1)	98.776 %	-37.83863(5)	98.776 %
0.0060	-37.8369(4)	98.483 %	-37.8271(2)	98.457 %	-37.8308(2)	98.454 %	-	-

Tabla 3.6: Energías totales y aceptación Metropolis obtenidas para la aproximación DMC utilizando como función auxiliar la función de onda proporcionada por POEP, JPOEP (estas dos tienen la misma superficie nodal), y JPOEP con funciones modelos multiconfiguracional ($J-MC^2$ incluye $2s^22p^2+2p^4$ y $J-MC^5$ incluye $2s^22p^2+2p^4+2s2p^23s+3s3p^23d+2s^22p3p$)

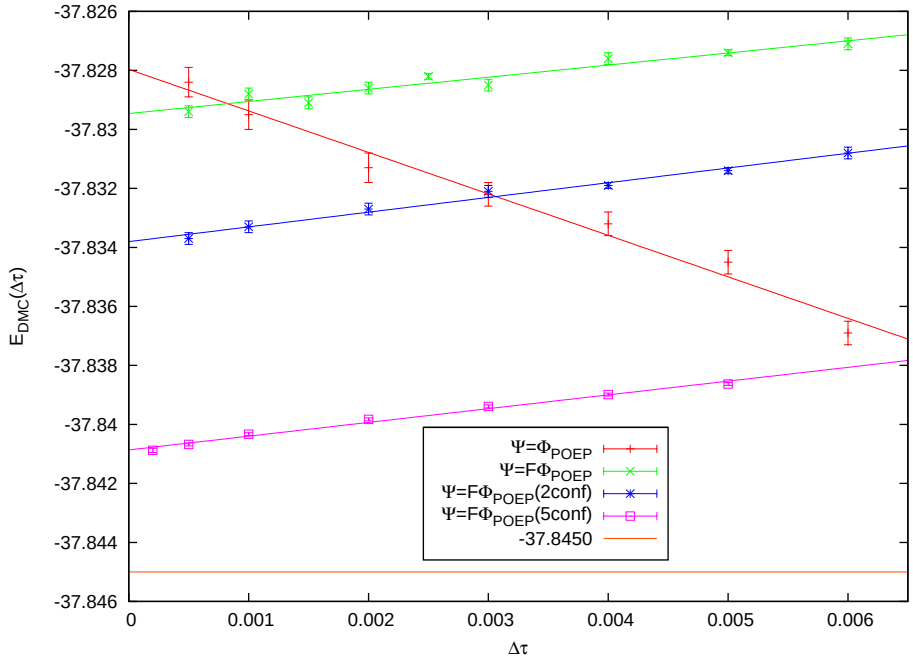

Figura 3.2: Resultados DMC para el estado fundamental del carbono utilizando distintas funciones de onda prueba (Tabla 3.6). Se incluye también la estimación de la energía exacta no relativista de este átomo, -37.8450 hartree

Los resultados muestran que las energías extrapoladas obtenidas con POEP y JPOEP coinciden dentro del error numérico, tal y como debe ocurrir. La diferencia radica en que, trabajando con la misma estadística los valores de la energía en cada paso de tiempo calculados con la función guía POEP presentan un mayor error numérico debido a la mayor dispersión de la energía local que presenta este modelo al no incluir un factor Jastrow. Igualmente la convergencia es diferente pues la aproximación a la función de Green dependiente del tiempo es distinta tanto en el término de difusión como en el de 'branching'. Al variar el vector modelo en la función de onda prueba, y con ella la superficie nodal de dicha función, se observa que al mejorar la descripción de la superficie nodal incrementando el número de configuraciones en la función modelo, mejora la calidad de la cota superior a la energía que proporciona el fixed-node DMC.

Paso de tiempo y número de electrones

La limitación fundamental del DMC para estudiar átomos más pesados es el incremento del tiempo de cálculo necesario para alcanzar las precisiones mínimas requeridas en física atómica (mili hartree). Esto se debe a dos motivos, el primero es el mayor coste computacional de la evaluación de los determinantes y factores de correlación conforme aumenta el número de partículas. El segundo es que, al aumentar el número atómico, disminuye el valor del paso de tiempo requerido para alcanzar el régimen asintótico en que la aproximación al propagador empleada en el DMC es válida. Esto se interpreta considerando que a medida que aumenta N

(como el tamaño del átomo es prácticamente independiente del número de electrones), el sistema va perdiendo homogeneidad, por lo que es preciso un paso de tiempo más pequeño para una correcta exploración de su espacio configuracional, especialmente para las subcapas más internas.

Para ilustrar la dependencia del paso de tiempo mínimo con el número de electrones, en la Tabla 3.7 se muestran los resultados de la energía frente al paso del tiempo para los átomos alcalinos Li, Na y K (3, 11 y 19 electrones, respectivamente). Las funciones prueba son de similar calidad para los tres átomos. En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestran los resultados gráficamente. Para ilustrar que la convergencia con el paso de tiempo es más lenta conforme aumentamos Z, se ha representado en la figura 3.4, los mismos resultados desplazando el origen de energías a cero.

Li			Na			K		
$\Delta\tau$	E	Acep Metrop	$\Delta\tau$	E	Acep Metrop	$\Delta\tau$	E	Acep Metrop
0.0005	-7.47801(3)	99.988 %	0.00004	-162.2398(4)	99.993 %	0.00004	-599.8495(9)	99.976 %
0.0010	-7.47803(2)	99.967 %	0.00005	-162.2401(4)	99.991 %	0.00005	-599.8497(9)	99.967 %
0.0020	-7.47800(3)	99.913 %	0.00006	-162.2397(4)	99.988 %	0.00006	-599.8486(9)	99.958 %
0.0030	-7.47797(2)	99.847 %	0.00008	-162.2397(4)	99.982 %	0.00008	-599.8461(8)	99.938 %
0.0040	-7.47795(3)	99.771 %	0.00010	-162.2404(4)	99.976 %	0.00010	-599.8425(8)	99.916 %
0.0050	-7.47796(2)	99.689 %	0.00020	-162.2383(4)	99.938 %	0.00020	-599.8364(9)	99.790 %
0.0060	-7.47791(2)	99.601 %	0.00030	-162.2378(2)	99.892 %	0.00030	-599.8311(8)	99.644 %
			0.00040	-162.2360(3)	99.840 %	0.00040	-599.8246(9)	99.486 %
			0.00050	-162.2357(2)	99.785 %	0.00050	-599.8189(8)	99.319 %
			0.00060	-162.2348(2)	99.726 %	0.00060	-599.8158(8)	99.144 %

Tabla 3.7: Función de onda JPOEP para el Li, Na y K calculada con 500 configuraciones. El cálculo del valor esperado se ha realizado dividiendo los puntos en 100 bloques.

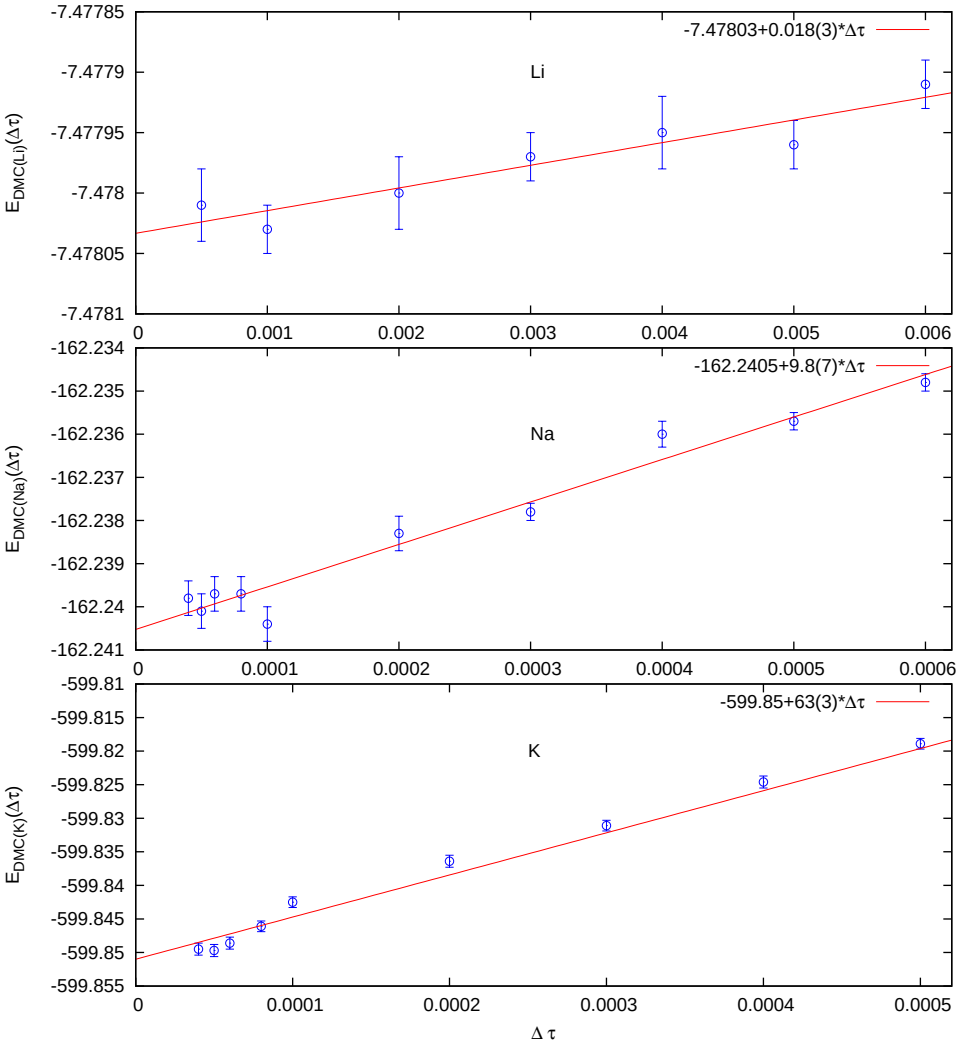

Figura 3.3: Energía frente a paso de tiempo para el Li, Na y K con correlaciones y una sola configuración. Se ha usado la Tabla 3.7.

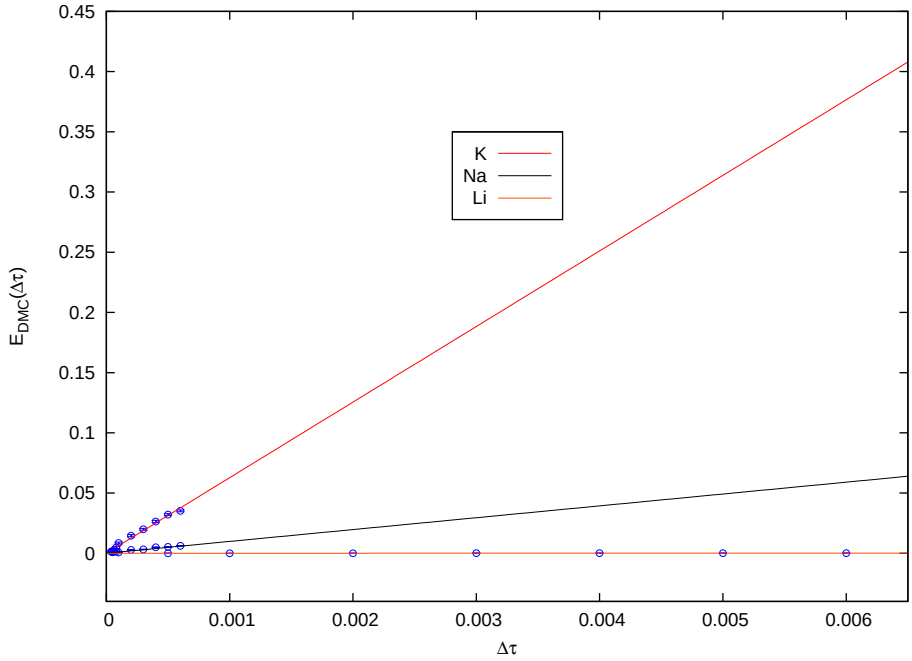

Figura 3.4: Energía frente a paso de tiempo para el Li, Na y K y una sola configuración. Se desplaza el origen de energías a cero para comparar la diferente convergencia para cada sistema. Se ha usado la Tabla 3.7.

Algoritmo de Umrigar

La necesidad de trabajar con pasos de tiempo cada vez más pequeños conlleva realizar simulaciones computacionalmente más costosas. Esto ha motivado la búsqueda de algoritmos más eficaces para la simulación, considerando algún término más en la fórmula de Trotter [VrRo-1986, BoCa-1994], o mejorando directamente la aproximación para la función de Green dependiente del tiempo en las regiones donde la aproximación falla, i.e. cerca de los nodos. En estas regiones, a pesar de considerar un paso de tiempo pequeño, si la energía local es muy grande, la aproximación de despreciar la exponencial de los conmutadores de la fórmula de Trotter deja de ser válida, por lo que hay que emplear la fuerza bruta de disminuir el paso de tiempo con el algoritmo usual. Umrigar y colaboradores [UNR-1993] proponen un algoritmo que mejora el muestreo de la función de Green cerca de las zonas donde diverge la energía local que se reduce a la forma original lejos de las singularidades. Cerca de los nodos se desprecia el término de difusión y, para resolver la ecuación diferencial asociada, los términos de drift y branching en

$$\vec{R}(\tau + \Delta\tau) \approx \vec{R}(\tau) + \vec{v}_D(R)\ \Delta\tau$$

se considera que $\vec{\nabla}\Psi_t(\vec{R})$ es constante en la integración (en lugar de suponer que $\vec{v}_D(R) = \vec{\nabla}\Psi_t(\vec{R})/\Psi_t(\vec{R})$ es constante cerca de los nodos que es la aproximación usual.) y se obtiene una forma aproximada para el término de drift válida en esta región. La forma que se toma en la

simulación tiene dos componentes pesadas por un parámetro a que depende del punto R. Cerca de los nodos y del núcleo, este peso vale 1 y se usa esta forma del paso, y fuera de estas regiones el parámetro vale 0 y la expresión de la matriz de transición se reduce a su forma usual. El uso del algoritmo se traduce en poder emplear pasos de tiempo más grande. En la Tabla 3.8 se muestra el resultado de usar el algoritmo usual y el de Umrigar para estudiar el estado fundamental del átomo de hierro (26 electrones) usando un vector monoconfiguracional como función modelo.

Tiempo	Algoritmo de Umrigar			Algoritmo usual	
$\Delta\tau$	E	Acep	τ_{ef}/τ	E	Acep
0.00002	-	-	-	-1263.553(2)	99.981 %
0.00005	-1263.559(2)	98.85 %	0.988	-1263.547(1)	99.933 %
0.00010	-1263.562(2)	97.45 %	0.974	-1263.534(2)	99.834 %
0.00020	-1263.565(2)	94.53 %	0.944	-1263.510(1)	99.595 %
0.00030	-1263.568(1)	91.60 %	0.913	-	-
0.00040	-1263.570(1)	88.76 %	0.884	-1263.480(2)	99.040 %
0.00050	-1263.578(1)	85.99 %	0.855	-	-
0.00100	-1263.613(1)	73.73 %	0.730	-	-
0.00200	-1263.706(2)	56.26 %	0.551	-	-
0.00400	-1263.874(3)	36.54 %	0.353	-	-

Tabla 3.8: Cálculo de la energía total para el estado fundamental del hierro utilizando dentro de la aproximación DMC el algoritmo usual y el propuesto por Umrigar. Los cálculos se han hecho partiendo de 1000 configuraciones, y agrupando los puntos en 100 bloques

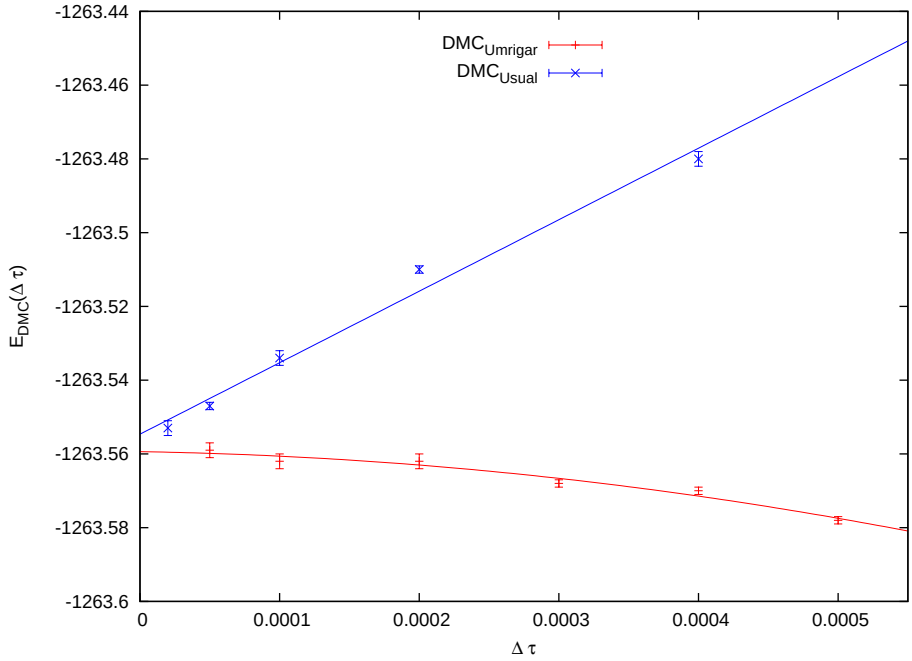

Figura 3.5: Energía del estado fundamental del átomo de hierro en función del paso de tiempo con correlaciones y una una sola configuración (s^2d^6). Se comparan los resultados DMC obtenidos con el algoritmo de Metropolis y los obtenidos con el algoritmo de Umrigar (Tabla 3.8).

Como se puede apreciar, la mejora en la convergencia es importante, sin un coste significativo en tiempo de cálculo por paso. De hecho, el uso de este algoritmo permite estudiar átomos del cuarto periodo y sucesivos con la precisión requerida en estructura atómica (mili hartree) con nuestros recursos computacionales.

3.5. *Green's Function* Monte Carlo

Un método alternativo al DMC basado también en el uso de la función de Green para la obtención de la función de onda exacta del sistema es el conocido como método Green's Function Monte Carlo. En esta sección trataremos de describir brevemente el método, para un tratamiento más amplio consultar, por ejemplo, [KLV-1974] o [Schm-1987].

Partimos de la ecuación de Schrödinger en tiempo imaginario:

$$H\Psi = -\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} \tag{3.93}$$

y consideramos el siguiente operador

$$\frac{E_t + E_c}{H + E_c} \tag{3.94}$$

que denominamos propagador KLV, propuesto por Kalos, Levesque y Verlet [KLV-1974]. En este operador, E_t es una constante que se toma aproximadamente igual al valor de la energía del estado fundamental del sistema ($E_t \approx E_0$), y E_c es una constante positiva tal que

$$E_c > |E_0|$$

que se suma al hamiltoniano para que el espectro sea positivo. Finalmente, el operador $(H+E_c)^{-1}$ es el inverso del operador hamiltoniano desplazado por E_c.

La acción iterada del propagador KLV sobre un estado arbitrario del sistema (no ortogonal al fundamental) genera el estado fundamental [KLV-1974]. Por tanto, si se conoce o se puede simular el propagador KLV se puede llegar a la solución exacta del hamiltoniano no relativista. Es esta segunda opción la que constituye el Green's Function Monte Carlo, también llamado domains Green's Function Monte Carlo. El punto de partida es expresar el propagador como un desarrollo en serie de Born en términos del propagador asociado a un hamiltoniano auxiliar H_U

$$\frac{1}{H+E_c} = \frac{1}{H_U+E_c} + \frac{1}{H+E_c}(H_U - H)\frac{1}{H_U+E_c} \tag{3.95}$$

El hamiltoniano H_U es arbitrario y en [KLV-1974] se define mediante unos dominios esféricos disjuntos alrededor de cada partícula donde el potencial es constante y cero fuera, de ahí el nombre de 'domains'. El valor del potencial, U, se toma de forma que es una cota superior al valor del potencial real del problema en las superficies que rodean a cada partícula.
La función de Green independiente del tiempo es el elemento de matriz del propagador

$$G(R,R') = \left\langle R \left| \frac{1}{H+E_c} \right| R' \right\rangle \tag{3.96}$$

y la proyección sucesiva del estado de partida es

$$\Psi^{(m+1)}(R) = (E_t + E_c)\int dR'\; G(R,R')\Psi^{(m)}(R') \tag{3.97}$$

que proporciona el estado fundamental cuando m es muy grande.
Para construir $G(R,R')$ y calcular las integrales en (3.97), se usa el desarrollo en serie de la función de Green (3.95) que permite escribir

$$\begin{aligned} G(R,R') &= G_U(R,R') + \int dR''\; G(R,R'')[U - V(R'')]G_U(R'',R') \\ &\quad + D\int_S dR''\; G(R,R'')[-\hat{n}\cdot\vec{\nabla}''G_U(R'',R')] \\ &= \int dR''\; \left\{\delta(R,R'') + G(R,R'')[U - V(R'')]\right\}\underbrace{G_U(R'',R')} \\ &\quad + D\int_S dR''\; G(R,R'')\underbrace{[-\hat{n}\cdot\vec{\nabla}''G_U(R'',R')]} \end{aligned} \tag{3.98}$$

con $D \equiv \frac{\hbar^2}{2m} = \frac{1}{2}$ en unidades atómicas.
La función de Green $G(R, R')$ es suma de dos términos, el primero se denomina de volumen y el segundo de superficie, por lo que el muestreo ha de tener en cuenta este hecho. Teniendo en cuenta esto, se procede como sigue

- Se sortea cuál de los dos sumandos se muestrea, con probabilidad igual a su peso relativo en (3.98)
- Se muestrea R del sumando elegido (a partir de R')
- Se itera

Para muestrear cada uno de los sumandos, se considera que en cada uno de ellos lo que se tiene es una matriz de transición, i.e. una función que a partir de R' permite generar el nuevo punto de muestreo R''. La matriz de transición en cada caso es la indicada en llaves

1. En el primer sumando, se muestrea según $G_U(R'', R')$ y
2. en el segundo, según $[-\hat{n} \cdot \vec{\nabla} G_U(R'', R')]$

Si del sorteo inicial se elige el segundo sumando se ha de tener en cuenta que el resto del integrando es $G(R, R'')$. Esto significa que el R'' dado por la matriz de transición $[-\hat{n} \cdot \vec{\nabla}'' G_U(R'', R')]$ a partir de R' es un punto a propagar según G. Es decir, se encuentra en la misma situación que se encontraba R'. Lo mismo sucede con el segundo sumando del término de volumen, que tras la propagación según $G_U(R'', R')$ se debe aplicar $G(R, R'')[U - V(R'')]$, i.e. un peso y una nueva propagación según G. Por tanto, en ambos casos (denominados pasos tipo q, el punto R'' se vuelve a poner en la lista donde se ha tomado R' y no ha concluido la propagación para ese punto en la iteración actual. Se reserva para llevar a cabo sobre dicho punto el mismo proceso que se ha hecho para R' dentro de la misma iteración. Si por el contrario se elige inicialmente el término de volumen, y dentro de éste el primer sumando $\delta(R, R'')$, el punto R'' generado según G_U se hace igual al punto R y ya ha finalizado su propagación en la iteración actual. Este tipo de pasos se denomina paso tipo g.
En cada paso, se parte de una lista de walkers y el paso se termina cuando se vacía la lista de partida y se ha generado una lista nueva con los walkers propagados (que es la lista de partida en el paso siguiente). El algoritmo de cada paso es

1. Se toma un punto R' de la lista de partida
2. Se sortea si se toma un punto de volumen o de superficie
    - **Caso: Superficie**.

a) A partir de R' se muestrea un R'' según $[-\hat{n}\cdot\vec{\nabla}G_U(R'',R')]$,

b) Se coloca R'' en la lista de partida

c) Se vuelve a paso 1

- **Caso: Volumen**.

a) A partir de R' se muestrea un R'' según $G_U(R'',R')$

b) Se sortea si se toma el primer o el segundo sumando del término de volumen

- **Caso: Segundo sumando** $G(R,R'')[U-V(R'')]$

1) Se coloca R'' en la lista de partida con un peso $[U-V(R'')]$

2) Se vuelve a paso 1

- **Caso: Primer sumando** $\delta(R,R'')$

1) Se hace $R=R''$ y se coloca en la nueva lista.

3. Se vuelve al paso 1 hasta que la lista de partida quede vacía.

4. Se hace la lista de partida igual a la lista nueva y se comienza una nueva propagación.

Como se ve, el algoritmo recorre algo equivalente al desarrollo de Born de la función de Green

$$\begin{aligned} G &= G_U + G(H_U-H)G_U \\ &= G_U + [G_U + G(H_U-H)G_U](H_U-H)G_U \\ &= G_U + \{G_U + [G_U + G(H_U-H)G_U]G(H_U-H)G_U\}(H_U-H)G_U \\ &\vdots \end{aligned}$$

en el que se simula una serie infinita definida de forma recursiva, y en la que cada sumando es, a su vez, una integral que también se calcula mediante simulación Monte Carlo.
A la hora de implementar el algoritmo anterior es necesario conocer la función de Green asociada al hamiltoniano auxiliar H_U, ecuación (3.95), o al menos saber la norma de los distintos elementos involucrados y cómo muestrear de ellos. Para el H_U que se ha tomado, no se conoce la forma analítica de $G_U(R,R')$. En la práctica lo que se hace es usar la siguiente expresión integral del propagador

$$\frac{E_t+E_c}{H+E_c} = \frac{1}{\Delta\tau}\int_0^\infty d\tau e^{-(H-E_t)\tau}\, e^{-\tau/\Delta\tau} \tag{3.99}$$

con la que se trabaja en todas las expresiones. Se expresa todo como una integral en $d\tau$, haciendo la propagación con la función de Green dependiente del tiempo

$$G(R,R',\tau) = \langle R|e^{-(H-E_t)\tau}|R'\rangle$$

La integral en $d\tau$ se realiza mediante cuadratura Monte Carlo. Desde un punto de vista práctico lo que se hace es generar un conjunto de puntos $\Delta\tau$ distribuidos según la exponencial $e^{-\tau/\Delta\tau}$ y para cada uno de ellos se hace la propagación y se calculan las cantidades de interés tomando la media.

Digamos que en la propuesta original del Green's Function Monte Carlo, el hamiltoniano auxiliar era distinto y consistía en un potencial definido en una hiperesfera que rodea al sistema de las N partículas. Esta elección, si bien permite obtener una función de Green auxiliar conocida analíticamente, no es muy eficiente en su implementación práctica. La alternativa aquí mostrada, si bien requiere una integración numérica adicional, es más estable y es la que se terminó aplicando a los distintos problemas de N partículas.

Finalmente hace falta decir que en las aplicaciones prácticas también se utiliza la técnica del importance sampling para mejorar el muestreo y que, cuando se estudian fermiones, se aplica la aproximación de superficie nodal fija.

Capítulo 4

Resultados POEP, VMC y DMC.

En los capítulos anteriores se ha presentado un esquema de aproximación para describir los estados estacionarios atómicos que toma como punto de partida el modelo de partícula independiente basado en la aproximación de potencial efectivo óptimo no relativista y relativista. Estas aproximaciones constituyen el núcleo de las sucesivas mejoras que se han propuesto: aproximación multiconfiguracional, inclusión de correlaciones dinámicas explícitas sobre los vectores de esta aproximación base y, finalmente, la solución 'exacta' de la ecuación de Schrödinger no relativista utilizando las técnicas Diffusion Monte Carlo (DMC) o Green's Function Monte Carlo (GFMC), ambas dentro de la aproximación de superficie nodal fija.

La validez de las aproximaciones propuestas se analiza en este capítulo contrastando los resultados que proporcionan para la energía del estado fundamental de átomos e iones y sobre las energía de excitación de los estados estacionarios y el espectro de rayos X de dichos átomos. Concretamente, se han aplicado al cálculo del potencial de ionización, la afinidad electrónica y la energía relativa de los estados excitados de los átomos. En el cálculo práctico hay que destacar que todas estas propiedades se determinan teóricamente como diferencias de las energías totales de un par de estados estacionarios del mismo átomo o del estado fundamental de un átomo neutro y del correspondiente ion en el caso del potencial de ionización y de la afinidad electrónica. Los valores de estas diferencias de energía son, en general, de dos a cinco órdenes de magnitud inferiores a las energías totales, que son las cantidades que se determinan directamente optimizando el valor esperado del hamiltoniano atómico en el vector proporcionado por la aproximación que en cada caso se considere. Esto supone que, en general, las diferencias son cantidades muy sensibles a los detalles de los vectores que se utilizan en cada aproximación.

4.1. Energía del estado fundamental de átomos e iones.

La mejor aproximación de partícula independiente en el marco no relativista es la de Hartree-Fock. La energía de los estados proporcionada por este método difiere de la exacta debido a las denominadas correlaciones electrónicas y a los efectos relativistas. De igual forma, la mejor aproximación de partícula independiente en el marco relativista es la de Dirac–Hartree–Fock (DHF). Se denomina energía de correlación a la diferencia entre la energía Hartree–Fock y la exacta no relativista, $E_c = E_{HF} - E_{ex,nr}$, y es de esperar que dicha energía sea muy próxima a la que se obtendría como la diferencia de la energía exacta y la obtenida en el marco DHF.

La importancia relativa de la energía de correlación disminuye fuertemente al aumentar el número atómico, pasando del 1.5 % para el He al 0.27 % para el Ne y a menos del 0.06 % para el Xe (en valor absoluto esto representa aproximadamente 0.04 hartree para He, 0.35 hartree para Ne y unos 4 hartree para Xe), aunque su papel es determinante para describir adecuadamente diferentes propiedades atómicas o moleculares. Por otra parte, los efectos relativistas aumentan su importancia al subir en la Tabla Periódica, siendo muy pequeños para átomos ligeros (del orden del 0,05 % para He), pero creciendo rápidamente, de forma que, ya para Al, su importancia se equipara a la de las correlaciones electrónicas y para Xe supera los 200 hartree. Estos efectos relativistas afectan mucho más fuertemente a los electrones más ligados, por lo que muchas propiedades a las que contribuyen principalmente los electrones de valencia están muy bien reproducidas por una teoría no–relativista.

Estas consideraciones llevan a concluir que con cualquiera de estas aproximaciones en su versión más elemental, la monoconfiguracional, se logra una excelente descripción de los estados estacionarios atómicos. Esto supone que los vectores que éstas proporcionan son excelentes puntos de partida para aproximaciones más elaboradas y los resultados que con ellos se obtienen pueden ser utilizados como referencia no sólo a nivel cualitativo sino incluso cuantitativo (hablaremos de estado básico al referirnos a dichos estados).

En este trabajo se toma como aproximación de partícula independiente, sobre la cual construir aproximaciones más complejas, la aproximación de potencial efectivo óptimo, con diferentes implementaciones, algunas de las cuales han sido desarrolladas en el presente trabajo: completamente parametrizada (POEP), numérico–parametrizada no relativista (NPOEP) y relativista (RNPOEP). Un estudio detallado de estas implementaciones, convergencia y resultados analizados en diferentes ejemplos, ya ha sido llevado a cabo en la presente memoria por lo que en este apartado nos limitaremos a mostrar una recopilación de resultados, comentando los más relevantes.

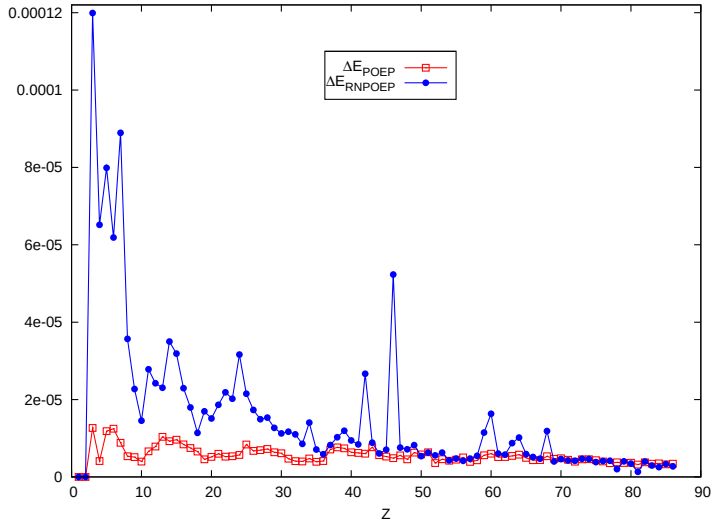

Figura 4.1: Diferencias relativas no relativista, $\Delta E_{POEP} = (E_{POEP} - E_{HF})/E_{HF}$, y relativista $\Delta E_{RNPOEP} = (E_{RNPOEP} - E_{DHF})/E_{DHF}$, para los átomos desde el helio al radon.

En primer lugar se lleva a cabo una comparación de nuestros resultados monoconfiguracionales, no relativistas y relativistas, con los resultados HF y DHF, respectivamente, para asegurarnos de que esta aproximación es un punto de partida aceptable para posteriores mejoras. Esta comparación se hace a diferentes niveles. Por una parte, en la Figura 4.1 se muestra el error relativo en la energía total del estado fundamental de los átomos He–Rn obtenida con las aproximaciones POEP y RNPOEP en comparación con las HF y DHF, respectivamente. Se observa que las diferencias relativas no–relativista y relativista tienen un comportamiento paralelo y que, en el peor de los casos, es del orden de 10^{-4}. Esto supone que las energías totales obtenidas con la aproximación de potencial efectivo óptimo parametrizado coinciden con los mejores resultados posibles en cinco dígitos al menos, de forma que el acuerdo en las energías totales está entre las décimas de milihartree para los átomos ligeros y las centésimas de hartree en los más pesados.

Una valoración más detallada de la 'equivalencia' entre las aproximaciones POEP y RNPOEP y los modelos HF y DHF se puede obtener comparando las energías monoparticulares Hartree-Fock calculadas con cada una de estas aproximaciones. Las energías monoparticulares son más sensibles a la forma de las funciones de onda radiales, que son las cantidades básicas que determinan cualquier aproximación de partícula independiente. Para valorar este aspecto del problema se ha elegido el átomo de mercurio, átomo lo suficientemente pesado para que los efectos relativistas sean importantes y para el que se dispone de resultados con todas las aproximaciones. En la Tabla 4.1 se resumen las energías monoparticulares obtenidas con POEP y RNPOEP, así como

	POEP	HF	RNPOEP	DHF
nℓ	$-\epsilon_{n\ell}$	$-\epsilon_{n\ell}$	$-\epsilon_{n\ell\ell-\frac{1}{2}}; -\epsilon_{n\ell\ell+\frac{1}{2}}$	$-\epsilon_{n\ell\ell-\frac{1}{2}}; -\epsilon_{n\ell\ell+\frac{1}{2}}$
1s	2778.937	2778.680	3074.196	3074.228
2s	471.002	470.734	550.268	550.056
3s	113.266	113.136	133.180	133.113
4s	25.629	25.573	30.755	30.648
5s	4.193	4.181	5.194	5.103
6s	0.250	0.261	0.347	0.328
2p	452.460	452.180	526.861; 455.167	526.855; 455.157
3p	104.481	104.340	122.705; 106.613	122.639; 106.545
4p	21.755	21.698	26.231; 22.294	26.124; 22.189
5p	2.853	2.850	3.619; 2.912	3.538; 2.842
3d	88.314	88.145	89.506; 86.090	89.437; 86.020
4d	14.668	14.609	14.905; 14.161	14.797; 14.053
5d	0.701	0.714	0.693; 0.616	0.650; 0.575
4f	5.065	5.012	4.582; 4.421	4.473; 4.312

Tabla 4.1: Resultados obtenidos para el estado fundamental del átomo de mercurio. Se muestran las energías monoparticulares asociadas a las aproximaciones POEP, HF [KTT-1993], RNPOEP y DHF [Desc-1973, MPC-1991].

los resultados obtenidos con los métodos HF y DHF. En general, hay un buen acuerdo entre los diferentes conjuntos de resultados, tanto en el caso no relativista como en el relativista; la mayor diferencia se observa en el estado monoparticular menos ligado (estado $6s$), con una desviación del 4.2 % en el caso no relativista y del 5.8 % en el relativista. A nivel relativista se mantiene también con bastante similitud el desdoblamiento de niveles con diferente valor de momento angular total monoparticular. Se tiene, por tanto, que la aproximación de potencial efectivo óptimo logra una buena aproximación no sólo a nivel de propiedades promedio sino también a nivel de propiedades monoparticulares.

Un último aspecto a comentar antes de mostrar los resultados globales obtenidos dentro del modelo de partícula independiente es el siguiente: la aportación de la relatividad a la energía total crece rápidamente con el número atómico Z. Para determinar esta contribución correctamente es necesario trabajar en cada átomo sobre el mismo espacio de vectores en la aproximación no relativista y la relativista que se considere. Esto es, establecida la configuración y el término que corresponde al estado fundamental de un átomo concreto en la aproximación no relativista (acoplamiento LS) se deben considerar, en la aproximación relativista que trabaja en acoplamiento jj, todos los vectores con el valor del momento angular total del estado fundamental incluidos en dicha configuración. Por tanto, dentro del esquema relativista, al hablar de espacio multiconfiguracional especificaremos si se trata de un desarrollo multiconfiguracional propiamente dicho, o si trabajamos con todos los vectores en acoplamiento jj que sean equivalentes a la configuración en acoplamiento LS.

Una vez establecida la validez de la aproximación OEP en sus diferentes versiones como punto de partida para aproximaciones más complejas, se analizan los resultados obtenidos en las diferentes aproximaciones para energías del estado fundamental, potenciales de ionización, afinidades electrónicas o energías de excitación para diferentes sistemas atómicos. En la Tabla 4.2 se resume la energía del estado fundamental de los átomos desde helio al radio obtenida con las aproximaciones POEP y NPOEP monoconfiguracional, en el caso no relativista, y RNPOEP monoconfiguracional y multiconfiguracional, utilizando en este caso el mismo espacio configuracional en acoplamiento jj que el usado en la aproximación no relativista, así como los resultados relativistas obtenidos en un esquema perturbativo, PrPOEP. Como referencia, también se presentan los resultados HF y DHF. Como se observa, hasta el Ca (Z=20) la contribución a la energía total aportada por la relatividad es inferior en tres órdenes de magnitud al valor de la energía total no relativista, creciendo rápidamente a partir de este átomo y llegando en el caso del Ra (elemento más pesado estudiado en este trabajo con Z=88) a ser casi de un diez por ciento de la energía total. La estimación perturbativa de las correcciones relativistas proporciona, en general, valores un diez por ciento por debajo del valor que se obtiene con la aproximación RNPOEP, de tal forma que cuantitativamente se puede considerar como una aproximación adecuada sólo para valores de $Z \leq 30$.

Como era de esperar, las energías no relativistas, E_{POEP} y E_{NPOEP}, son cotas superiores a las obtenidas en un cálculo HF [KoTh-1996]. Lo mismo ocurre para el cálculo relativista E_{RNPOEP} con respecto al cálculo DHF [MPC-1991]. Sin embargo, para muchos átomos, la energía relativista $E_{RNPOEP-mul}$, obtenida en un cálculo multiconfiguracional restringido a las configuraciones en acoplamiento jj que provienen de la configuración que proporciona la energía no relativista del estado fundamental en acoplamiento LS, se encuentra por debajo de la DHF, obtenida en un cálculo estrictamente monoconfiguracional en acoplamiento jj. Estas energías muestran la importancia relativa de las configuraciones no tenidas en cuenta en el cálculo monoconfiguracional DHF.

Tabla 4.2: Energía del estado fundamental de los átomos neutros calculados con POEP, NPOEP y RNPOEP (monoconfiguracional y multiconfiguracional utilizando el mismo espacio que en la aproximación NPOEP) y PrPOEP, comparadas con las energías HF [KoTh-1996] y DHF [MPC-1991]. Cuando el espacio monoconfiguracional y multiconfiguracional relativista coinciden no se indica la energía multiconfiguracional

	No Relativista			Relativista			
Átomo	E_{HF}	E_{NPOEP}	E_{POEP}	E_{DHF}	E_{RNPOEP}	$E_{RNPOEP-mul}$	E_{PrPOEP}
H	-0.50000	-0.50000	-0.50000	-0.50001	-0.50001	-	-0.49994
He	-2.86168	-2.86168	-2.86168	-2.86181	-2.86181	-	-2.86136
Li	-7.43273	-7.43172	-7.43264	-7.43353	-7.43264	-	-7.43262
Be	-14.57302	-14.57240	-14.57296	-14.57589	-14.57494	-	-14.57429
B	-24.52906	-24.52513	-24.52877	-24.53662	-24.53466	-	-24.53344
C	-37.68860	-37.68529	-37.68813	-37.65742	-37.65509	-37.69886	-37.69991
N	-54.40093	-54.39297	-54.40045	-54.31696	-54.31213	-54.40323	-54.42505
O	-74.80930	-74.80374	-74.80890	-74.83932	-74.83665	-74.86057	-74.85495
F	-99.40934	-99.40390	-99.40883	-99.50230	-99.50004	-	-99.48740
Ne	-128.54709	-128.54526	-128.54658	-128.69193	-128.69006	-	-128.67201
Na	-161.85891	-161.85447	-161.85784	-162.07809	-162.07358	-	-162.05129
Mg	-199.61463	-199.60984	-199.61306	-199.93507	-199.93023	-	-199.89926
Al	-241.87670	-241.87141	-241.87419	-242.33113	-242.32554	-	-242.28372
Si	-288.85436	-288.84866	-288.85169	-289.44985	-289.43972	-289.47606	-289.42083
P	-340.71878	-340.64152	-340.71550	-341.48894	-341.47805	-341.54315	-341.48800
S	-397.50489	-397.49439	-397.50155	-398.60873	-398.59958	-398.61722	-398.52571
Cl	-459.48207	-459.46062	-459.47863	-460.93985	-460.93158	-	-460.82095
Ar	-526.81751	-526.81138	-526.81405	-528.68380	-528.67778	-	-528.52712
K	-599.16478	-599.15496	-599.16206	-601.52602	-601.51581	-	-601.36620
Ca	-676.75818	-676.74825	-676.75467	-679.71024	-679.69996	-	-679.52884
Sc	-759.73571	-759.72307	-759.73117	-763.37931	-763.36507	-	-763.15008
Ti	-848.40599	-848.38735	-848.40155	-852.84102	-852.82238	-852.83756	-852.58151
V	-942.88433	-942.86485	-942.87929	-948.20662	-948.18745	-948.25062	-947.93639
Cr	-1043.35637	-1043.33529	-1043.35043	-1049.67637	-1049.64317	-1049.77261	-1049.42370
Mn	-1149.86625	-1149.84256	-1149.85661	-1157.35190	-1157.32702	-1157.53560	-1157.09904
Fe	-1262.44366	-1262.42244	-1262.43515	-1271.44029	-1271.41827	-1271.52374	-1270.97914
Co	-1381.41455	-1381.39423	-1381.40500	-1392.06875	-1392.04798	-1392.09059	-1391.45245
Ni	-1506.87090	-1506.85031	-1506.86000	-1519.34397	-1519.32068	-1519.34208	-1518.63104
Cu	-1638.96374	-1638.94046	-1638.95331	-1653.46159	-1653.44060	-	-1652.55623
Zn	-1777.84811	-1777.82925	-1777.83724	-1794.61331	-1794.59313	-	-1793.51010
Ga	-1923.26101	-1923.24236	-1923.25194	-1942.56665	-1942.54393	-	-1941.33428
Ge	-2075.35973	-2075.34178	-2075.35128	-2097.46666	-2097.44357	-2097.47467	-2096.27738
As	-2234.23865	-2234.22119	-2234.22971	-2259.44457	-2259.42524	-2259.47829	-2258.03594
Se	-2399.86761	-2399.84929	-2399.85616	-2428.60582	-2428.57170	-2428.60060	-2426.86172
Br	-2572.44133	-2572.41844	-2572.43124	-2605.02986	-2605.01137	-	-2603.07461
Kr	-2752.05497	-2752.01060	-2752.04364	-2788.86149	-2788.84509	-	-2786.60234
Rb	-2938.35745	-2938.33025	-2938.33665	-2979.80592	-2979.78135	-	-2976.76803
Sr	-3131.54568	-3131.50948	-3131.52174	-3178.08115	-3178.04858	-	-3174.84736
Y	-3331.68416	-3331.65697	-3331.65958	-3383.76420	-3383.72381	-	-3379.88352
Zr	-3538.99506	-3538.96832	-3538.97253	-3597.10295	-3597.06900	-3597.08018	-3592.75968
Nb	-3753.59773	-3753.57208	-3753.57448	-3818.18956	-3818.15745	-3818.23031	-3813.32191
Mo	-3975.54950	-3975.52446	-3975.52565	-4047.17894	-4047.07101	-4047.29847	-4041.83553
Tc	-4204.78874	-4204.75482	-4204.75652	-4284.19183	-4284.15388	-4284.25795	-4278.06783

Tabla 4.3: Igual que Tabla 4.2 para los átomos rutenio al radio.

	No Relativista			Relativista			
Átomo	E_{HF}	E_{NPOEP}	E_{POEP}	E_{DHF}	E_{RNPOEP}	$E_{RNPOEP-mul}$	E_{PrPOEP}
Ru	-4441.53948	-4441.51371	-4441.51453	-4529.33236	-4529.30490	-4529.33682	-4522.43012
Rh	-4685.88170	-4685.85531	-4685.85707	-4782.68776	-4782.65418	-4782.67042	-4775.01319
Pd	-4937.92102	-4937.87565	-4937.89701	-5044.40597	-5044.14207	-5044.33338	-5035.70697
Ag	-5197.69847	-5197.66632	-5197.66958	-5314.63638	-5314.59611	-	-5304.81817
Cd	-5465.13314	-5465.10376	-5465.10823	-5593.32242	-5593.28249	-	-5582.35618
In	-5740.16915	-5740.12959	-5740.13313	-5880.44109	-5880.39274	-	-5868.02684
Sn	-6022.93169	-6022.89589	-6022.89659	-6176.14055	-6176.10730	-6176.11884	-6162.69070
Sb	-6313.48531	-6313.44458	-6313.44513	-6480.53566	-6480.49491	-6480.54156	-6465.03062
Te	-6611.78405	-6611.75527	-6611.76043	-6793.72960	-6793.69170	-6793.69862	-6776.88030
I	-6917.98089	-6917.94476	-6917.94914	-7115.80947	-7115.76467	-	-7096.40309
Xe	-7232.13830	-7232.10513	-7232.10806	-7446.89956	-7446.86776	-	-7425.94646
Cs	-7553.93366	-7553.89841	-7553.89986	-7786.77523	-7786.73827	-	-7763.46634
Ba	-7883.54383	-7883.50572	-7883.50401	-8135.64919	-8135.61535	-	-8109.75258
La	-8221.06670	-8221.03201	-8221.03484	-8493.65223	-8493.61190	-	-8465.40449
Ce	-8566.87268	-8566.83381	-8566.83588	-8861.09775	-8861.04937	-8861.05285	-8829.59658
Pr	-8921.18102	-8921.12307	-8921.13096	-9238.27995	-9238.17388	-9238.21374	-9203.12514
Nd	-9283.88294	-9283.80198	-9283.82704	-9625.36090	-9625.20364	-9625.21129	-9586.83041
Pm	-9655.09896	-9655.03666	-9655.04943	-10022.27640	-10022.21578	-10022.22414	-9980.04839
Sm	-10034.95255	-10034.88646	-10034.90074	-10429.36050	-10429.30033	-10429.40984	-10383.66290
Eu	-10423.54302	-10423.47524	-10423.48641	-10846.75690	-10846.66210	-10846.84258	-10796.55147
Gd	-10820.66121	-10820.60324	-10820.59897	-11274.43930	-11274.32463	-	-11219.52806
Tb	-11226.56837	-11226.50389	-11226.51284	-11712.72630	-11712.65727	-11712.76435	-11651.31901
Dy	-11641.45260	-11641.39259	-11641.40228	-12161.74200	-12161.67935	-12161.72393	-12094.68216
Ho	-12065.28980	-12065.22945	-12065.23726	-12621.60440	-12621.54492	-12621.48131	-12548.43063
Er	-12498.15278	-12498.09280	-12498.08601	-13092.41730	-13092.26191	-13092.22400	-13013.53960
Tm	-12940.17440	-12940.10897	-12940.11378	-13574.38150	-13574.32721	-13574.28017	-13487.73779
Yb	-13391.45619	-13391.39351	-13391.39153	-14067.68520	-14067.61994	-14067.62032	-13973.03535
Lu	-13851.80800	-13851.67698	-13851.74631	-14572.53300	-14572.47085	-	-14469.31050
Hf	-14321.24981	-14321.18072	-14321.19335	-15088.81520	-15088.75248	-15088.75957	-14975.95172
Ta	-14799.81260	-14799.75142	-14799.74541	-15616.66090	-15616.58785	-15616.61757	-15493.03633
W	-15287.54637	-15287.47136	-15287.47631	-16156.24630	-16156.17156	-16156.20609	-16022.22945
Re	-15784.53319	-15784.45554	-15784.46475	-16707.67920	-16707.61537	-16707.71119	-16561.31042
Os	-16290.64860	-16290.57808	-16290.58346	-17271.15510	-17271.08404	-17271.12622	-17112.79729
Ir	-16806.11315	-16806.04625	-16806.05341	-17846.85660	-17846.78185	-17846.79729	-17674.12940
Pt	-17331.06996	-17331.00647	-17331.00462	-18434.91090	-18434.87365	-	-18250.28397
Au	-17865.40008	-17865.33515	-17865.33533	-19035.55860	-19035.48170	-	-18834.15568
Hg	-18408.99149	-18408.92144	-18408.92389	-19648.86650	-19648.79853	-	-19428.57176
Tl	-18961.82482	-18961.75876	-18961.76432	-20274.82610	-20274.79944	-	-20038.01290
Pb	-19524.00804	-19523.91213	-19523.93426	-20913.71510	-20913.63202	-20913.63550	-20655.86432
Bi	-20095.58643	-20095.49472	-20095.51760	-21565.69300	-21565.62924	-21565.64653	-21290.04253
Po	-20676.50091	-20676.41896	-20676.42852	-22230.99460	-22230.93836	-22230.94178	-21933.57054
At	-21266.88171	-21266.80988	-21266.81249	-22909.74920	-22909.67254	-	-22586.46734
Rn	-21866.77224	-21866.65499	-21866.69723	-23601.97060	-23601.90635	-	-23253.67135
Fr	-22475.85871	-22475.79528	-22475.78003		-24308.00007	-	-23932.67397
Ra	-23094.30367	-23094.23681	-23094.22395		-25027.96275	-	-24623.39983

Para ilustrar la importancia de los efectos relativistas sobre la energía total se incluye la figura 4.2, donde se muestran tanto las energías totales NPOEP y RNPOEP, como la diferencia entre ambas, en escala logarítmica. En esta escala, las energías no relativista y relativista prácticamente se superponen. Se observa que las energías cambian en varios órdenes de magnitud al aumentar Z, al igual que le sucede a los efectos relativistas, que siendo dos o tres órdenes de magnitud menores que las energías totales, adquieren más importancia conforme aumenta Z.

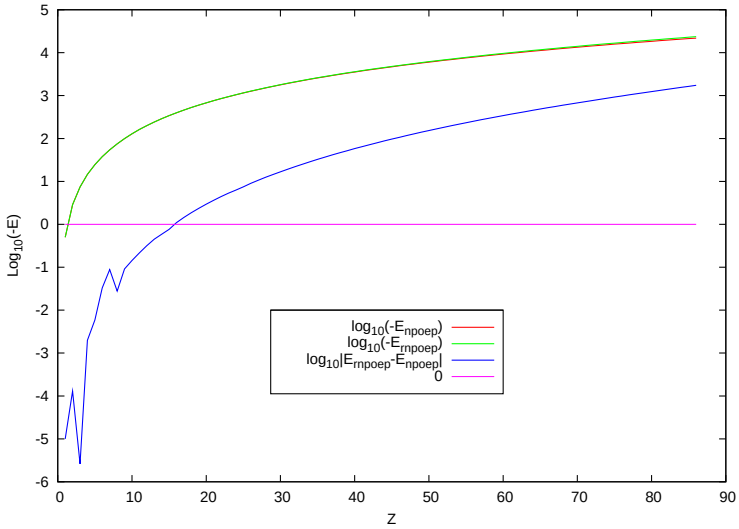

Figura 4.2: Logaritmo decimal del valor absoluto de la energía del estado fundamental de los átomos neutros no-relativista y relativista, y su diferencia en función de Z.

4.1.1. Átomos neutros: cálculos multiconfiguracionales.

El valor de la energía de correlación, es decir la diferencia entre la energía obtenida en la aproximaciones monoconfiguracional y la exacta no relativista, crece con el número de electrones del átomo. Para la energía no relativista del estado fundamental de los átomos desde el helio al argon se dispone de una estimación semiempírica debida a Chakravorty y colaboradores [CGDPF-1993] que se toma como valor exacto de referencia. Para obtener una aproximación teórica que se aproxime a los valores exactos se utilizan distintos caminos, aunque siempre tomando como punto de partida la aproximación monoconfiguracional. En este trabajo se han explorado las siguientes tres opciones: (1) aproximación multiconfiguracional no-relativista, MCPOEP, (2) inclusión explícita de correlaciones dinámicas sobre aproximaciones monoconfiguracionales (aproximación JPOEP), y, finalmente, (3) para los átomos más ligeros (hasta el argon) se ha resuelto exactamente el problema de autovalores mediante DMC y, para los metales de transición de la capa $3d$ se ha utilizado, además, el Green's Function Monte Carlo.

La descripción multiconfiguracional de cualquier estado estacionario atómico tiene como principales inconvenientes su lenta convergencia y el rápido crecimiento del número de estados que se deben involucrar en el cálculo. Esto es debido, fundamentalmente, al hecho de que el modelo de partícula independiente se adapta tan bien al caso atómico, que la descripción de uno de sus estados, el fundamental en nuestro caso, con una sola configuración proporciona resultados muy próximos a los exactos, haciendo que todas y cada una de las configuraciones restantes que podrían describir al estado jueguen un papel poco relevante, y haciendo necesario la participación de un número muy elevado de ellas para mejorar de una forma sustancial los resultados monoconfiguracionales. Esto es así excepto en aquellos estados que presentan la denominada cuasi–degeneración entre orbitales cercanos (subcapas con energías monoparticulares muy próximas), debido a la cual uno o varios electrones de una de las subcapas pueden excitarse a la otra produciendo un estado con los mismos números cuánticos del fundamental y con energía muy próxima a él. Este estado tendrá una mezcla importante con el fundamental en un cálculo multiconfiguracional. Esto ocurre, por ejemplo, con la denominada cuasi–degeneración $ns - np$, debido a la cual un par de electrones ns^2 pueden subir de forma relativamente fácil a un par np^2, siendo $n = 2$ para Be, B y C y $n = 3$ para Mg, Al y Si. Otros tipos de cuasi–degeneración serán puestos de manifiesto más adelante. En estos casos la consideración de una o dos configuraciones extra mejora de forma notable el resultado monoconfiguracional aunque, a partir de aquí, se necesiten de nuevo un gran número de configuraciones para mejorar apreciablemente los resultados. Concretamente, para lograr una aproximación aceptable a la energía exacta no basta con involucrar en la generación de las configuraciones a los electrones de las capas más externas, sino que es necesario involucrar algunos electrones más internos (a veces todos), de manera que sólo en los átomos más ligeros es posible lograr una buena convergencia. Teniendo en cuenta estos inconvenientes se considera para este estudio sólo el estado fundamental de los átomo del litio hasta el argon. Para fijar el vector multiconfiguracional que se utilizará es necesario elegir las configuraciones que entrarán en la construcción de dicho vector. Se parte de la configuración que proporciona el estado fundamental en la aproximación monoconfiguracional y, para los átomos hasta el neon, se han considerado todas las configuraciones resultantes de excitar, desde cualquiera de los estados ocupados en la configuración básica, hasta dos electrones a cualquiera de los estados monoparticulares s, p, y d con el valor de n_{max} que se indica en cada caso en la Tabla 4.4. Para los átomos desde el sodio al argon se ha seguido el mismo esquema pero dejando fijos los electrones de los orbitales $1s$ y $2s$. La restricción en el valor de n_{max} se impone de manera que el número de configuraciones no conduzca a un valor superior a 3000 estados, que es un límite aproximado de nuestra capacidad de cálculo.

En la aproximación multiconfiguracional los parámetros libres en el potencial y en los vectores

STO se han fijado trabajando con un vector multiconfiguracional restringido en el que se incluyen todas las configuraciones que se generan a partir de la configuración básica excitando uno o dos electrones hasta las capas $3spd$. Posteriormente se ha calculado con el vector multiconfiguracional no restringido, optimizando los coeficientes lineales del desarrollo. Esto se ha hecho para todos los átomos, excepto para litio, berilio y boro, en los que se han optimizado todos los parámetros en el potencial, orbitales monoparticulares y coeficientes del desarrollo simultáneamente, considerando el vector multiconfiguracional indicado en la Tabla.

Átomo	POEP	Multiconf	JPOEP-OP$^{(a)}$	Exacto$^{(b)}$
Li	-7.43263	-7.47654(8spd)[96.7]	-7.47693(3)[97.6]	-7,47806
Be	-14.57295	-14.66133(8spd)[93.6]	-14.64627(6)[77.7]	-14.66736
B	-24.52877	-24.63695(7spd)[86.4]	-24.62361(9)[75.8]	-24.65391
C	-37.68813	-37.77874(7spd)[57.8]	-37.8083(1)[76.6]	-37.8450
N	-54.40044	-54.53153(7spd)[69.4]	-54.5519(2)[80.2]	-54.5892
O	-74.80890	-74.97346(6spd)[63.7]	-75.0229(2)[82.8]	-75.0673
F	-99.40882	-99.61346(6spd)[62.9]	-99.6877(3)[85.7]	-99.7339
Ne	-128.54658	-128.84085(8spd)[76.5]	-128.8824(3)[89.2]	-128.9376
Na	-161.85783	-162.10966(8spd)[63.5]	-162.2072(3)[88.0]	-162.2546
Mg	-199.61306	-199.88682(8spd)[62.2]	-199.9865(5)[84.8]	-200.053
Al	-241.87419	-242.02442(6spd)[31.8]	-242.2685(5)[83.4]	-242.346
Si	-288.85169	-288.97627(5spd)[24.6]	-289.2697(5)[82.2]	-289.359
P	-340.71550	-340.91967(6spd)[37.6]	-341.1507(7)[79.9]	-341.259
S	-397.50154	-397.63934(5spd)[22.7]	-397.9901(7)[80.2]	-398.110
Cl	-459.47863	-459.65500(5spd)[26.3]	-460.0030(9)[78.2]	-460.148
Ar	-526.81404	-527.16577(7spd)[48.4]	-527.3913(9)[79.7]	-527.540

Tabla 4.4: Energía del estado fundamental de los átomos Li–Ar obtenidas en la aproximación multiconfiguracional. En corchetes se representa el porcentaje de energía de correlación obtenido en cada cálculo. Se muestran también los resultados exactos y los obtenidos con otras aproximaciones. $^{(a)}$ [BGS-2006], $^{(b)}$ [CGDPF-1993].

La calidad de los resultados multiconfiguracionales, con un espacio multiconfiguracional de características similares, se degrada rápidamente al aumentar el número de electrones. Sólo en los átomos de litio y berilio se recupera un porcentaje de energía de correlación superior al 90 %. En los átomos del carbono al neon, en los que se permite la promoción de todos los electrones sin restricción, se logra un incremento de energía entre el 63 % y el 76 % de la energía de correlación. Para los átomos del sodio al argon, en los que no se permite la excitación de los cuatro electrones más internos, la energía de correlación que se recupera en la aproximación MCPOEP baja radicalmente, quedando entre el 23 % y el 48 %.

Estos resultados se comparan con los obtenidos a partir de una función de onda explícitamente correlacionada, con 17 parámetros variacionales (JPOEP), construida también a partir del estado monoconfiguracional básico. Con los vectores correlacionados se recupera, al contrario que en

la aproximación multiconfiguracional, un porcentaje casi constante de la energía de correlación para los diferentes átomos estudiados en la tabla, lo que da cuenta del comportamiento tan diferente que muestran ambos tipos de funciones cuando de aplican a estos átomos.

Correcciones relativistas.

En este apartado se lleva a cabo un estudio de la aproximación multiconfiguracional en un esquema relativista, comparando con los resultados multiconfiguracionales no relativistas, para lo que es necesario trabajar dentro del mismo espacio configuracional. En la aproximación no relativista los espacios multiconfiguracionales con los que se ha trabajado se generan a partir del estado que describe la aproximación monoconfiguracional en acoplamiento LS por excitación de uno o dos electrones hasta los estados $nspd$. De forma equivalente, en la aproximación multiconfiguracional relativista, el espacio configuracional se genera excitando uno o dos electrones hasta los estados $ns_{\frac{1}{2}}p_{\frac{1}{2}}p_{\frac{3}{2}}d_{\frac{3}{2}}d_{\frac{5}{2}}$ a partir de la configuración básica.

En el marco relativista hay que evitar, en el proceso de optimización, el aumento del peso de la componente pequeña, hecho que se ve acentuado en la aproximación multiconfiguracional. Esto se hace exigiendo un cumplimiento estricto del teorema del virial relativista, que es muy sensible a pequeñas variaciones en la aproximación, y controla aceptablemente el peso de las componentes no deseables que desestabilizan la aproximación. Además, la dimensión de los espacios multiconfiguracionales crece muy rápidamente en acoplamiento jj por lo que no se pueden involucrar tantas capas como en el caso no relativista.

Aproximación	E_{POEP}	E_{NPOEP}	$E_{PrNPOEP}$	E_{RNOPEP}
p^2	-37.6879385	-37.6825169	-37.695898(-0.013382)	-37.7020966(-0,0195797)
$s^2p^2 - p^4$	-37.7029303	-37.6999723	-37.713334(-0.013364)	-37.7181909(-0,0182187)
$sp->3spd$	-37.7524234	-37.7451882	-37.758569(-0.013381)	-37.7589586(-0,0137704)
$sp->4spd$	-37.7662344	-37.7558298	-37.769163(-0.013403)	-37.7695421(-0,0137123)
$sp->5spd$	-37.7740848	-37.7643405	-37.777706(-0.013362)	-37.7776803(-0,0133398)

Tabla 4.5: Energía del estado fundamental del átomo de carbono obtenida con distintas mezclas de configuraciones en las aproximaciones POEP, NPOEP, PrPOEP y RNPOEP. En paréntesis se muestran la diferencias $E_{PrNPOEP} - E_{NPOEP}$ y $E_{RNPOEP} - E_{NPOEP}$

Con estas premisas se ha analizado el comportamiento de la aproximación RNPOEP multiconfiguracional sobre el estado fundamental del átomo de carbono. En todos los casos el espacio multiconfiguracional se ha generado a partir de las configuraciones jj incluidas en la configuración básica $\mathcal{C} = 1s^2 2s^2 2p^2$ considerando todas las configuraciones que se obtienen a partir de

la anterior por excitación de uno o dos electrones incluyendo todos los estados monoparticulares $s_{\frac{1}{2}}, p_{\frac{1}{2}}, p_{\frac{3}{2}}, d_{\frac{3}{2}}, d_{\frac{5}{2}}$ hasta un determinado valor de n, y considerando todos los estados con momento angular total $J = 0$. Se mantienen siempre fijos los dos electrones situados en el orbital $1s_{\frac{1}{2}}$. Esta restricción se impone debido a que la dimensión de los espacios, especialmente en la aproximación relativista, crece rápidamente y se desea calcular incluyendo hasta valores de n aceptablemente grandes. En la Tabla 4.5 se presenta la energía total no-relativista y relativista, perturbativa y variacional, obtenida para distintos valores de n. Se incluye, además, la energía total obtenida con la aproximación monoconfiguracional (fila p^2) y la obtenida considerando la cuasi–degeneración sp (fila s^2p^2-p^4). En paréntesis se muestran las diferencias $E_{PrNPOEP} - E_{NPOEP}$ y $E_{RNPOEP} - E_{NPOEP}$ que dan cuenta del valor de la corrección relativista a la energía en función del nivel de correlación introducido en el estado. Se puede comprobar que los efectos relativistas sobre la energía total en un tratamiento perturbativo son independientes del nivel de correlación introducido en el vector estado no relativista, mientras que son diferentes en el caso variacional, RNPOEP, lo que indica que, en esta caso, los efectos relativistas y los efectos asociados a las correlaciones electrónicas están acoplados.

4.1.2. Potencial de ionización y afinidad electrónica.

El potencial de ionización y la afinidad electrónica de un átomo se definen como la diferencia, en valor absoluto, entre la energía del estado fundamental de un átomo neutro y de su correspondiente catión de carga unidad, para el potencial de ionización, o entre la del átomo neutro y el correspondiente anión de carga unidad, para la afinidad electrónica. Estas cantidades, que se obtienen como diferencias de energías, son mucho menores que las propias energías que se obtienen en un cálculo dado (entre dos y cuatro órdenes de magnitud menores para el potencial de ionización, y entre tres y cinco para la afinidad electrónica.

Más aún, la energía del estado fundamental de un átomo o ión que se obtiene con alguno de los métodos expuestos, POEP, NPOEP y RNPOEP, difiere de la exacta en cantidades apreciablemente mayores que las propias cantidades que se quieren determinar. Así, la energía de correlación para los átomos neutros, cationes y aniones, crece desde los 0.3 hartree ($\approx$ 8 eV) en los átomos ligeros hasta los 4 hartree ($\approx$ 108 eV) en los más pesados [ClHo-1995], frente a los valores del potencial de ionización, que oscilan entre 5 y 20 eV, y los de la afinidad electrónica, que oscilan entre 0 y 3 eV.

A pesar de estos inconvenientes, el potencial de ionización se reproduce razonablemente bien con aproximaciones monoconfiguracionales, aunque no ocurre lo mismo con la afinidad electrónica, que no está, en general, bien estimada dentro de esta aproximación. Los valores numéricos de

estas cantidades para todos los átomos desde el hidrógeno al radio [GBMS-2008] se muestran en la Tabla 4.6. El buen comportamiento de las aproximación monoconfiguracional no relativista para el potencial de ionización indica que la principal contribución a la energía total en el estado fundamental del catión y átomo neutro tienen el mismo origen y se cancelan casi exactamente.

La inclusión de los efectos relativistas no modifica sustancialmente el potencial de ionización, pero sí lo hace con la afinidad electrónica, que, en general, empeora en comparación con los resultados experimentales. Así pues, especialmente en el caso de la afinidad electrónica, serán las correlaciones electrónicas las responsables de que muchos iones negativos puedan ser estables y de proporcionar valores comparables con los experimentales.

En la Figura 4.3 se comparan los potenciales de ionización y las afinidades electrónicas que se obtienen con la aproximación POEP, PrPOEP y RNPOEP monoconfiguracional con los valores experimentales. Para ello se muestra en la figura de arriba el potencial de ionización experimental y las diferencias relativas, respecto a él, multiplicadas por 10, de las distintas aproximaciones. En la figura de abajo se muestra la afinidad electrónica experimental multiplicada por 10, y la diferencia de ésta respecto de los valores obtenidos por las distintas aproximaciones. Se comprueba que en el potencial de ionización las desviaciones son del orden de las décimas de eV, aunque en algún átomo supera el eV, mientras que para la afinidad electrónica estas desviaciones son bastante mayores en un gran número de átomos.

Tabla 4.6: Potencial de ionización y afinidad electrónica para los átomos desde el H hasta el Ra calculados con POEP, PrPOEP y RNPOEP. Se muestran también los valores experimentales

	Potencial de ionización				Afinidad electrónica			
Átomo	POEP	PrPOEP	RNPOEP	Exp.	POEP	PrPOEP	RNPOEP	Exp.
H	-	-	-	13.5984	-0.3290	-0.3291	-0.4265	0.7544
He	23.4475	23.4437	23.4482	24.5874	-	-	-	-
Li	5.3396	5.3400	5.3356	5.3917	-0.1230	-0.1228	-0.1275	0.6185
Be	8.0473	8.0528	8.0419	9.3227	-	-	-	-
B	7.9328	7.9278	7.8861	8.2980	-0.2708	-0.2744	-0.4896	0.2797
C	10.7889	10.7809	10.6938	11.2603	0.5457	0.5389	0.6189	1.2621
N	13.9664	13.9546	13.2623	14.5341	-2.1562	-2.1538	-1.5442	-0.0700
O	11.8858	11.8903	12.8010	13.6181	-0.5423	-0.5507	-0.5835	1.4611
F	15.7157	15.6923	15.7523	17.4228	1.3478	1.3170	1.2675	3.4012
Ne	19.8427	19.7901	19.8454	21.5645	-	-	-	-
Na	4.9472	4.9519	4.9705	5.1391	-0.1589	-0.1948	-0.0949	0.5479
Mg	6.6224	6.6504	6.6099	7.6462	-	-	-	-
Al	5.5164	5.5017	5.4758	5.9858	-0.0546	-0.0845	-0.1604	0.4328
Si	7.6468	7.6265	7.6260	8.1517	0.9475	0.9447	0.8637	1.3895
P	10.0350	10.0683	9.8993	10.4867	-0.5688	-0.3348	-0.1785	0.7465
S	9.0700	9.1673	9.5528	10.3600	0.9029	0.8605	0.8337	2.0771
Cl	11.8121	11.8023	11.7418	12.9676	2.5773	2.4381	2.5027	3.6127
Ar	14.7504	14.5392	14.7688	15.7596	-	-	-	-
K	4.0083	4.0417	4.0548	4.3407	-0.1016	-0.3258	-0.1816	0.5015
Ca	5.1780	5.2965	5.4467	6.1132	-0.1399	-0.7550	-0.4883	0.0245
Sc	5.3711	5.5259	5.3090	6.5615	-0.4600	-0.1848	-0.495	0.1880
Ti	5.5387	6.5954	5.3667	6.8281	-0.9254	-3.3653	-2.419	0.0840
V	5.8770	6.6442	6.0502	6.7462	-0.6117	-1.0450	-1.2645	0.5250
Cr	5.8595	6.6430	5.3834	6.7665	-0.5618	-0.6134	-0.7834	0.6758
Mn	5.8128	6.0987	6.2947	7.4340	-	-	-	-
Fe	6.2446	6.1110	6.6301	7.9024	-2.3417	-2.5951	-2.4925	0.1510
Co	7.7400	6.8656	8.0993	7.8810	-1.7555	-2.2609	-2.3556	0.6633
Ni	7.5429	10.1885	8.1049	7.6398	-1.7129	-2.3325	-2.5363	1.1571
Cu	6.4108	7.4861	6.4210	7.7264	-0.1403	-2.9839	-0.1751	1.2358
Zn	7.5828	6.1955	7.7652	9.3942	-	-	-	-
Ga	5.4548	5.4834	5.4763	5.9993	-0.0672	-0.4151	-0.1904	0.4100
Ge	7.4343	7.5484	7.4419	7.8994	0.8950	0.4504	0.7964	1.2327
As	9.5268	9.1923	8.6387	9.7886	-0.4531	-0.6285	-0.0292	0.8140
Se	8.3168	10.1551	9.3415	9.7524	0.9980	-0.0531	0.7236	2.0207
Br	10.7820	9.3098	10.7633	11.8138	2.4995	1.7837	2.2272	3.3636
Kr	13.2552	11.9502	13.2596	13.9996	-	-	-	-
Rb	3.7012	2.9031	3.9516	4.1771	-0.1768	6.4546	-0.5237	0.4859
Sr	4.7163	2.6144	4.5955	5.6949	-0.1570	-0.3172	-0.1774	0.0520
Y	5.8328	4.4292	5.0289	6.2173	-0.1578	-0.3895	-0.2146	0.3070
Zr	4.9114	6.9691	4.8351	6.6339	-0.1330	5.0784	-0.6344	0.4260
Nb	5.6812	3.7308	5.9701	6.7589	-0.6238	2.1499	-1.1926	0.8930
Mo	5.8182	4.8397	6.2744	7.0924	-0.6065	-1.3932	-0.9460	0.7472
Tc	5.1820	3.4848	6.1781	7.2800	-0.6570	-3.1731	-1.3530	0.5500

Tabla 4.7: Continuación de la Tabla 4.6

	Potencial de ionización				Afinidad electrónica			
Átomo	POEP	PrPOEP	RNPOEP	Exp.	POEP	PrPOEP	RNPOEP	Exp.
Ru	5.8847	7.4281	6.3462	7.3605	-0.2920	0.8451	-0.5390	1.0464
Rh	5.8788	5.5737	6.4813	7.4589	-0.3235	-1.7947	-0.2919	1.1429
Pd	6.6659	7.4130	6.7622	8.3369	0.0860	-6.7043	-1.1551	0.5621
Ag	5.8321	9.3752	6.0888	7.5762	0.1570	-2.6931	0.0390	1.3045
Cd	6.9545	8.3642	7.7228	8.9938	-	-	-	-
In	5.2212	7.8920	5.1821	5.7864	0.0516	0.5207	0.1423	0.4040
Sn	6.8522	5.9295	6.8058	7.3439	1.1002	-2.0857	0.8781	1.1121
Sb	8.5718	4.9381	8.1770	8.6084	-0.1123	1.8127	-0.4580	1.0474
Te	7.7073	10.1479	7.8898	9.0096	1.0459	-0.0961	0.9557	1.9701
I	9.6421	9.9870	9.6995	10.4513	2.5257	-3.9991	2.2902	3.0590
Xe	11.5969	12.7350	11.2866	12.1298	-	-	-	-
Cs	3.2377	3.2377	3.4152	3.8939	-0.2501	-0.2590	-0.9082	0.4716
Ba	4.3054	4.2797	4.4328	5.2117	-0.2464	-0.2432	-2.8102	0.1446
La	3.3763	3.3946	4.2163	5.5769	-0.6141	-0.6066	-1.1951	0.4700
Ce	3.4267	3.6303	3.8390	5.5387	-	-	-	-
Pr	4.1665	4.1948	4.4118	5.4730	-	-	-	-
Nd	4.2737	4.2759	3.7324	5.5250	-	-	-	-
Pm	4.2803	4.2861	4.6830	5.5820	-	-	-	-
Sm	4.2217	4.2719	5.6877	5.6437	-	-	-	-
Eu	4.4778	4.4451	4.6127	5.6704	-	-	-	-
Gd	4.4446	4.4302	3.0825	6.1498	-	-	-	-
Tb	4.7600	4.8563	4.7462	5.8638	-	-	-	-
Dy	4.4726	4.4666	5.6640	5.9389	-	-	-	-
Ho	4.5475	4.5624	3.7647	6.0215	-	-	-	-
Er	4.5233	4.5049	5.4691	6.1077	-	-	-	-
Tm	4.5628	4.5183	5.5946	6.1843	-	-	-	-
Yb	4.5915	4.5909	5.1194	6.2542	-	-	-	-
Lu	8.1395	7.8902	4.3383	5.4259	-	-	-	-
Hf	8.3192	8.3176	5.6110	6.8251	-	-	-	-
Ta	4.9871	5.0733	8.7441	7.5496	0.5900	0.7616	-2.727	0.3220
W	4.9097	4.9328	5.3774	7.8640	0.7892	1.1333	-3.1768	0.8150
Re	5.0468	5.0823	5.6486	7.8335	-0.6697	-0.3251	-3.4544	0.1500
Os	5.5547	5.5817	6.1254	8.4382	1.1700	1.3518	-1.0636	1.0778
Ir	6.4004	6.5434	8.1067	8.9670	1.6674	1.6819	-0.8105	1.5644
Pt	5.8684	5.9004	8.6767	8.9588	-0.1654	-0.1647	-7.2758	2.1251
Au	5.9613	5.9114	7.6925	9.2255	0.1052	0.1362	-5.1230	2.3086
Hg	6.6553	6.6984	9.2518	10.4375	-	-	-	-
Tl	5.2859	5.1545	6.9457	6.1082	0.1635	0.2308	-0.5195	0.3770
Pb	6.8865	6.9640	7.3291	7.4167	1.2242	1.6273	-0.1858	0.3640
Bi	8.2105	8.7550	5.7126	7.2855	-0.0840	0.2490	-0.7345	0.9424
Po	7.7785	8.6274	7.6611	8.4140	1.3834	1.3063	-0.3976	1.9000
At	9.0960	8.9620	8.4937	-	2.5834	1.93731	-2.8441	2.8000
Rn	10.8416	9.8360	9.2066	10.7485	-	-	-	-
Fr	3.2015	3.2305	3.9296	4.0727	-	-	-	-
Ra	3.7835	3.7905	4.3636	5.2784	-	-	-	-

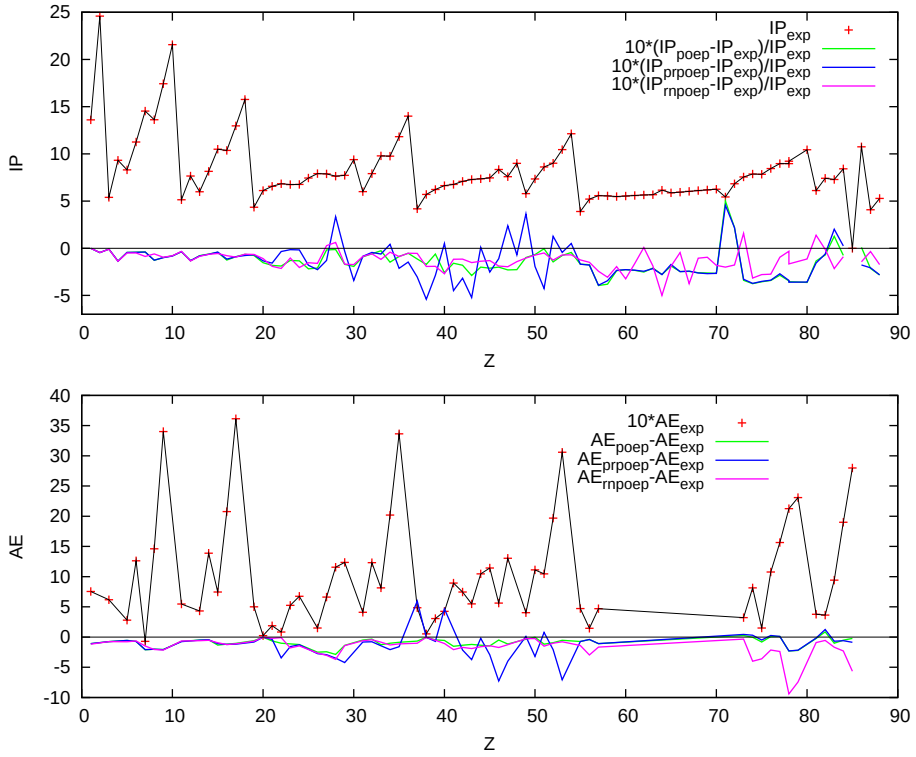

Figura 4.3: Arriba: Potencial de ionización experimental y diferencias relativas con respecto a él (multiplicadas por 10) del potencial de Ionización obtenido con las aproximaciones POEP, PrPOEP y RNPOEP monoconfiguracional para los átomos desde helio al radio. Abajo: Afinidad electrónica experimental (multiplicada por 10) y diferencias relativas con respecto a ella de las obtenidas con las aproximaciones POEP, PrPOEP y RNPOEP monoconfiguracional. No se muestran los valores para las tierras raras.

La mejora de los resultados monoconfiguracionales pasa por una mejor descripción de los distintos estados fundamentales. En las aproximaciones propuestas, la mezcla de configuraciones o la inclusión de correlaciones dinámicas en los vectores estado, son dos opciones que permiten mejorar dicha descripción. El problema es que la modificación de los estados fundamentales de catión, anión y átomo neutro se realiza de forma independiente y los subespacios que contribuyen en cada caso son diferentes. Esto supone que, a no ser que se esté muy cerca de la energía exacta, es posible que los resultados para el potencial de ionización y la afinidad electrónica no tengan que ser, necesariamente, mejores que los proporcionados por la aproximación monoconfiguracional. Una forma de minimizar la objeción planteada en los cálculos multiconfiguracionales es partir de criterios comunes para las configuraciones que se consideren, por ejemplo, haciendo que los subespacios de estados no ocupados que se utilicen para los tres sistemas sean similares y, además, se consideren excitaciones del mismo números de electrones [FLV-1987].

Para valorar lo expuesto se ha realizado un estudio detallado de la aproximación NPOEP y

Aproximación	C	C^+ [IP(eV)]	C^- [EA(eV)]
NPOEP	-37.6825169	-37.2877632 [10,742]	-37.7010086 [0,503]
NPOEP(sp)	-37.6999723	-37.3290061 [10.095]	-37.7010086 [0,028]
MCNPOEP-(n=3)	-37.7451882	-37.3562246 [10,584]	-37.7707780 [0,696]
MCNPOEP-(n=4)	-37.7558297	-37.3589669 [10.799]	-37.7939389 [1.037]
MCNPOEP-(n=5)	-37.7643405	-37.3599565 [11,004]	-37.8086986 [1,207]
MCNPOEP-(n=6)	-37.7717159	-37.3650411 [11,066]	-37.8142054 [1,156]
RNPOEP	-37.7020966	-37.3059604 [10,779]	-37.7210582 [0,516]
RNPOEP(sp)	-37.7181909	-37.3462241 [10,122]	-37.7211465 [0,080]
MCRNPOEP-(n=3)	-37.7589586	-37.3575446 [10,923]	-37.7995854 [0,784]
MCRNPOEP-(n=4)	-37.7667775	-37.3632721 [10.980]	-37.8062205 [1,073]
MCRNPOEP-(n=5)	-37.7776803	-37.3663520 [11,192]	-37.8205198 [1,166]
Exp.		11.2603	1.2621

Tabla 4.8: Potencial de ionización, IP, y afinidad electrónica, EA, para el carbono obtenidos con diferentes mezclas de configuraciones. Las aproximaciones multiconfiguracionales se construyen por excitaciones de hasta dos electrones a los estados monoparticulares s, p y d con n inferior o igual al indicado. Se muestra también la energía del estado fundamental del C, C^+ y C^- obtenida en las distintas aproximaciones

RNPOEP multiconfiguracional en el átomo de carbono, considerando excitaciones de hasta dos electrones a los estados monoparticulares [nspd] con n inferior o igual al indicado en la Tabla 4.8. El comportamiento que se observa en los resultados no-relativista y relativista es bastante similar para el potencial de ionización y la afinidad electrónica (mejorando los resultados ligeramente en el potencial de ionización), lo que supone que las correcciones relativistas son muy similares para los tres sistemas, átomo neutro, anión y catión. En las aproximaciones multiconfiguracionales, aunque no se tiene una convergencia monótona a los valores exactos, sí se tiene una mejor estimación de estas dos cantidades a medida que se involucra un mayor número de configuraciones, acercándose paulatinamente al valor exacto.

4.2. Estados excitados.

La estimación de la energía de los estados excitados de los átomos se basa en el teorema de Hylleraas-Undheim-MacDonald[HyUn-1930, MacD-1933], que permite obtener cotas superiores a la energía de cualquier estado excitado si se trabaja con un espacio que involucre un mínimo de vectores linealmente independientes. En la discusión teórica realizada en el capítulo anterior se ha comprobado, en los átomos de carbono y germanio, que en una aproximación monoconfiguracional es posible obtener resultados muy próximos a los valores experimentales, aunque para lograrlo es necesario optimizar de forma independiente para cada uno de los estados excitados.

La determinación de las energías de excitación de los estados de un átomo debe presentar menos inconvenientes que el cálculo del potencial de ionización y la afinidad electrónica, ya que se

trata de estados del mismo sistema físico y las contribuciones de los elementos comunes en las configuraciones que representan los distintos estados excitados deben ser prácticamente las mismas, de forma que deben cancelarse al calcular la diferencia de energía. Esto, naturalmente, es cierto si se trabaja con la misma parametrización para los distintos estados. Esta condición en las aproxi-maciones que se proponen supone utilizar el mismo potencial efectivo y, en la aproximación POEP, además la misma parametrización para los vectores monoparticulares, lo que exige no optimizar de forma independiente los distintos estados excitados que se analicen. Esta restricción como se ha comprobado no conduce a resultados razonables. Por otra parte, el déficit de energía respecto del valor exacto en cada estado excitado es obviamente diferente y su recuperación al mejorar la descripción del estado depende del estado que se considere.

En este apartado se pretende mostrar que las aproximaciones propuestas POEP, NPOEP y RNPOEP en sus versiones monoconfiguracionales y multiconfiguracionales permiten una aproximación razonable del espectro de excitación, aunque de nuevo se choca con la dificultad de realizar una buena aproximación multiconfiguracional en átomos medios y pesados y se limita el análisis al átomo de carbono.

4.2.1. Aproximación multiconfiguracional.

Para realizar un estudio detallado en el marco multiconfiguracional es necesario imponer algunas condiciones si se desea alcanzar un régimen próximo a la solución exacta. Las restricciones deben imponerse para que el número de configuraciones que se vean involucradas no supere las posibilidades de cálculo y permita determinar la solución óptima. El número de configuraciones crece más rápidamente en acoplamiento jj que en acoplamiento LS, por lo que el objetivo de comparar resultados no relativistas y relativistas multiconfiguracionales imponen limitaciones más rigurosas si cabe. Para lograr un acercamiento a las energías exactas mediante aproximaciones multiconfiguracionales se hace necesario trabajar con átomos ligeros, pero en estos las correcciones relativistas son poco importantes. Con estos condicionantes se ha optado por estudiar el átomo de carbono desde esta perspectiva dado que cumple casi todos los requisitos y, aunque es un átomo muy ligero, los efectos relativistas ya son apreciables y puede valorarse en ellos las posibles mejoras que pueda aportar la descripción multiconfiguracional.
Se aborda por tanto el estudio de los tres primeros estados ^3P de paridad positiva y negativa del átomo, los mismos analizados en el Capítulo 2 y recogidos en la Tabla 2.6, descritos en este caso por los correspondientes estados básicos dominantes en cada uno de los estados y que serán los que se tomen como referencia en las distintas aproximaciones multiconfiguracionales que se estudian. Así, en cada estado excitado, se genera la aproximación multiconfiguracional a partir

Estado	$1\ ^3P$	$2\ ^3P$	$3\ ^3P$	$1\ ^3P^*$	$2\ ^3P^*$	$3\ ^3P^*$
			POEP			
p^2	-37.6881310	0,3194393	0,3604710	0,2664798	0,3529245	0,3742184
$sp->3spd$	-37.7626162	0,3192890	0,3646494	0,2883303	0,3588828	0,3703455
$sp->4spd$	-37.7663419	0,3199366	0,3659875	0,2745432	0,3552418	0,3702146
$sp->5spd$	-37.7748561	0,3253992	0,3687242	0,2763446	0,3550649	0,3691601
			NPOEP			
p^2	-37.6845618	0,3144174	0,3563087	0,2674453	0,3499971	0,3725987
$sp->3spd$	-37.7521111	0,3104098	0,3574810	0,2736962	0,3492627	0,3778905
$sp->4spd$	-37.7613348	0,3158472	0,3676025	0,2728390	0,3567910	0,3717533
$sp->5spd$	-37.7659298	0,3174791	0,3617229	0,2747739	0,3550797	0,3623446
			RNPOEP			
p^2	-37.7031864	0,3191548	0,3572223	0,2688984	0,3397533	0,34199147
$sp->3spd$	-37.7619474	0,3181388	0,3761416	0,2854015	0,3564493	0,3664932
$n\ ^3P_0$	-	0.32510	0.37048	0.27490	0.34289	0.35587

Tabla 4.9: Energías de excitación de los primeros estados ^3P de paridad positiva y negativa del átomo de carbono determinados con distintas mezclas de configuraciones.

de su configuración básica mediante excitaciones de hasta dos electrones a las capas $nspd$ con $n = 3, 4, 5$, y en acoplamiento jj a los estados monoparticulares correspondientes. En este último caso sólo hasta $n = 3$, dado que las dimensiones crecen muy rápidamente y el proceso de optimización es muy largo debido a que es difícil lograr una buena verificación del teorema del virial.

En la Tabla 4.9 se resumen los resultados obtenidos con las aproximaciones multiconfiguracionales POEP, NPOEP y RNPOEP. Ya se observó que las energías de excitación son muy bien estimadas con las aproximaciones monoconfiguracionales, especialmente en el caso no-relativista. A pesar de esto, la mezcla de configuraciones mejora en todos los casos la estimación de las energías de excitación acercándolas a los valores experimentales, con una convergencia casi monótona al aumentar el número de configuraciones tanto con la aproximación POEP como NPOEP. El cálculo multiconfiguracional RNPOEP mejora apreciablemente los resultados monoconfiguracionales que subestimaban las energías de excitación y son corregidos en la dirección correcta.

4.2.2. Determinación de los espectros de rayos X con POEP.

Los rayos X en átomos se generan cuando un fotón o un electrón colisiona con un electrón de las capas internas, siendo expulsado del átomo y dejando un hueco en la posición configuracional que ocupaba. Este hueco es ocupado por la desexcitación de un electrón de una capa superior emitiendo un fotón que se encuentra en el rango de los rayos X. La descripción teórica de los rayos X exige la construcción de los estados excitados que se han descrito y la determinación de sus energías, cuya diferencia proporciona la de los rayos X emitidos.

Los estados que se involucran en los rayos X son estados estacionarios altamente excitados. Sus propiedades están asociadas básicamente al hueco, estado monoparticular desocupado por debajo del nivel de Fermi, que lo define y que son los estados monoparticulares más ligados del átomo. Estos estados, dadas sus características, son poco sensibles a efectos multiconfiguracionales aunque muy sensibles a los efectos relativistas al contrario que los estados estacionarios de baja energía. Se puede, por tanto, tomar la espectroscopía de los rayos X en los distintos átomos como una forma de valorar la aproximación de potencial medio óptimo cuando se incluye la relatividad, esto es, las aproximaciones RNPOEP y PrPOEP, al margen de los efectos de polarización que se incluyen a través de la mezcla de configuraciones.

	Líneas	POEP	PrPOEP	RNPOEP	Teo	Exp		Líneas	POEP	PrPOEP	RNPOEP	Teo	Exp
Ne	KL_2	0.84884	0.84972	0.85158	0.84909	0.84861	Ar	KL_2	2.94768	2.95899	2.95794	2.95589	2.95557
	KL_3		0.84983	0.85168	0.84917	0.84861		KL_3		2.96126	2.96010	2.95790	2.95768
								KM_2	3.18173	3.19446	3.19337	3.19131	3.19049
								KM_3		3.19465	3.19344	3.19147	3.19049
								L_1M_2	0.31010	0.31265	0.31227	0.31118	-
								L_1M_3		0.31284	0.31234	0.31135	-
								L_2M_1	0.21565	0.21684	0.21675	0.22150	0.22179
								L_3M_1	0.21565	0.21457	0.21460	0.21952	0.22022
Kr	KL_2	12.41715	12.61007	12.60712	12.59558	12.59542	Xe	KL_2	28.45633	29.46752	29.49907	29.4584	29.45825
	KL_3		12.66212	12.66028	12.64800	12.64800		KL_3		29.76428	29.82038	29.7783	29.77878
	KM_2	13.88450	14.11642	14.11430	14.1057	14.10496		KM_2	32.31304	33.55241	33.60077	33.5630	33.56320
	KM_3		14.12409	14.12240	14.1133	14.11281		KM_3		33.60873	33.66324	33.6246	33.62423
	KN_2	14.08907	14.32523	14.32558	14.31343	14.31500		KN_2	33.09762	34.38935	34.43685	34.4089	34.41470
	KN_3		14.32589	14.32627	14.31410	14.31500		KN_3		34.40049	34.44935	34.4080	34.41470
	L_1M_2	1.65728	1.70580	1.70631	1.7031	1.69750		L_1M_2	4.17939	4.46999	4.45625	4.4502	4.45033
	L_1M_3		1.71347	1.71441	1.7107	1.70680		L_1M_3		4.52631	4.51872	4.5118	4.51203
	L_2M_1	1.39758	1.43295	1.43624	1.4394	-		L_2M_1	3.72166	3.93998	3.95474	3.9576	3.95837
	L_2M_4	1.59063	1.63870	1.63872	1.6370	1.63688		L_2M_4	4.10633	4.40824	4.41617	4.4176	4.41767
	L_2N_1	1.65445	1.70294	1.70112	1.7057	1.70330		L_2N_1	4.59127	4.86690	4.88402	4.8950	-
	L_3M_1	1.39758	1.38090	1.38308	1.38690	-		L_3M_1	3.72166	3.64322	3.63343	3.6378	3.63801
	L_3M_4	1.59063	1.58665	1.58555	1.58463	1.5854		L_3M_4	4.10633	4.11148	4.09486	4.0977	4.09738
	L_3M_5		1.58805	1.58682	1.58588	1.58541		L_3M_5		4.12503	4.10904	4.1103	4.11009
Rn	KL_2	73.27718	71.75360	81.25432	81.0707	81.06600							
	KL_3		73.84173	83.97588	83.7886	83.78300							
	KM_2	84.35461	83.88703	94.42459	94.2488	94.24400							
	KM_3		84.34981	95.04722	94.8702	94.86700							
	KN_2	87.03483	86.79355	97.62793	97.4551	94.24700							
	KN_3		86.90964	97.78576	97.6091	97.63900							
	L_1M_2	11.63146	11.30810	13.91550	13.8975	-							
	L_1M_3		11.77089	14.53813	14.5189	14.51170							
	L_2M_1	10.81084	12.17297	12.83958	12.8551	-							
	L_2M_4	11.56969	12.85284	14.31252	14.3160	14.31518							
	L_2N_1	13.63522	14.99444	16.22840	16.2398	-							
	L_3M_1	10.81084	10.08483	10.11803	10.1372	-							
	L_3M_4	11.56969	10.76470	11.59097	11.5981	11.59808							
	L_3M_5		10.89407	11.72042	11.7259	11.72709							

Tabla 4.10: Energías (en KeV) de las líneas K y L de los rayos X del Ne, Ar, Kr, Xe y Rn calculadas con las aproximaciones POEP, PrPOEP y RNPOEP, comparadas con los resultados experimentales y las mejores soluciones teóricas. Se utiliza la notación del NIST, la primera letra corresponde a la capa a la que llega el electrón y la segunda de la que sale, el subíndice indica la estructura fina en orden creciente de energía.

A continuación se estudian las líneas K y L de todos los gases nobles, recorriendo un amplio rango de valores de Z, utilizando algunas de las aproximaciones desarrolladas en este trabajo, buscando valorar la eficacia de las mismas para describir los estados altamente energéticos que involucran los rayos X. En la Tabla 4.10 se muestran las energías (en KeV) de las líneas K y L para Ne, Ar, Kr, Xe y Rn, calculadas con las aproximaciones POEP, PrPOEP y RNPOEP, dentro de un marco monoconfiguracional y comparadas con los resultados experimentales y las

mejores soluciones teóricas [NIST]. La aproximación POEP incluye sólo la interacción electrón-electrón y los estados con el mismo valor de L, S y distinto valor de J están degenerados, de manera que no es posible con ella describir el desdoblamiento en J de las líneas de rayos X. Las correcciones debidas a la relatividad que se incluyen perturbativamente en la aproximación, PrPOEP, rompen esta degeneración y, naturalmente, los estados construidos en la aproximación RNPOEP tampoco presentan esta degeneración.

En general se observa que la aproximación RNPOEP proporciona muy buenos resultados para todos los átomos y todas las líneas de transición de rayos X. Los resultados PrPOEP son muy próximos a los resultados RNPOEP, coincidiendo prácticamente con ellos hasta el átomo de kripton y en todas las líneas de rayos X. Para el Xe y, especialmente, el Rn los resultados son apreciablemente diferentes siendo mejores, salvo excepciones puntuales, los resultados RNPOEP. Es interesante destacar que en el átomo más ligero, el Ne, las energías que se obtienen para las dos transiciones de rayos X posibles con la aproximación POEP proporcionan la mejor estimación al comparar con los valores experimentales, con diferencias del orden de las décimas de los eV. Este resultado se puede comprender dado que las correcciones relativistas en este átomo son poco importantes. No obstante, el que tanto la aproximación PrPOEP con la RNPOEP proporcionen resultados ligeramente mayores que los experimentales apunta que los efectos relativistas tenidos en cuenta es estas dos aproximaciones sobrestiman ligeramente la energía del estado de rayos X más excitado respecto de los demás. Se comprueba, por tanto, que los efectos relativistas que se están despreciando, aunque poco importantes para la energía total de cada estado, se dejan sentir al calcular diferencias de energía y deben ser parte de la causa en la discrepancia observada[InDe-1990].

Concluimos, por tanto, que las aproximaciones de partícula independiente desarrolladas tanto en su versión no relativista como, especialmente, relativista constituyen un buen punto de partida para aproximar el espectro de rayos X, independientemente del valor de Z. Evidentemente un ajuste preciso a los valores experimentales exige una descripción más detallada de las correcciones relativistas que sólo se incluyen hasta orden $1/c^2$ en las aproximaciones PrPOEP y RNPOEP.

4.3. Monte Carlo Cuántico en la determinación de las energías totales de átomos e iones.

Los efectos de las correlaciones electrónicas pueden ser incluidos de diferentes formas. Una alternativa a los desarrollos multiconfiguracionales es hacerlo a través de funciones explícitamente correlacionadas, calculando los elementos de matriz con técnicas Monte Carlo, que tienen el inconveniente de altos tiempos computacionales. Esto ha hecho que si bien los átomos desde el He hasta el Ne han sido exhaustivamente estudiados con técnicas Monte Carlo usuales, es decir, simulando configuraciones en las que participan todos los electrones, los átomos por encima del Na han sido usualmente estudiados utilizando pseudopotenciales, con los que se reemplazan los electrones del core y, de esta forma, sólo los electrones de valencia participan explícitamente en la simulación, reduciendo de forma importante los tiempos de cálculo [FMNR-2001]. Con esta técnica se puede acceder al cálculo de propiedades obtenidas como diferencias de energías tales como potenciales de ionización, afinidades electrónicas o energías de excitación, especialmente para átomos medios/pesados, aunque no proporciona la energía total de los estados. Por otra parte esta técnica introduce diferentes tipos de errores [FMNR-2001] difíciles de estimar. Así pues, los cálculos Monte Carlo en los que participan todos los electrones son interesantes por sí mismos, ya que permiten determinar energías totales y, por diferencia, potenciales de ionización, afinidades electrónicas y energías de excitación, como por su posible aplicación en la determinación de la magnitud de los errores inducidos por el uso de pseudopotenciales.

Los resultados Monte Carlo obtenidos para átomos o moléculas ligeras son de igual calidad que otros obtenidos mediante diferentes tipos de técnicas más tradicionales basadas en interacción de configuraciones o en desarrollos en clusters [SaYo-1974, AdBa-1986, FeDa-1988, FeDa-1989, Scus-1991, Froe-1993, HLR-1994, MMS-1995, CJGF-1995, GMJF-1997, MaLu-2001, Gros-2002, CDHR-2005, OHKY-2006] pero, a pesar de esto, no se han llevado a cabo cálculos sistemáticos para átomos con $N \geq 11$, siendo relativamente escasos los cálculos para estos sistemas. Entre los estudios sobre átomos con vectores correlacionados cabe destacar los de Casula y Sorella [CaSo-2003], quienes usan funciones de onda construidas a partir de pares explícitamente correlacionados para estudiar los átomos neutros con hasta 15 electrones, obteniendo buenas energías, especialmente para aquellos átomos que muestran un carácter multiconfiguracional más fuerte. También los gases nobles desde el He al Xe han sido calculados [MDTN-2005] usando funciones de onda tipo Jastrow–Slater con diferentes tipos de funciones monoparticulares en la función modelo Hartree–Fock. Otros cálculos similares han sido llevados a cabo [OHKY-2006] para estudiar los singletes y tripletes de más baja energía de los átomos C, N, O, Si, P y S.

Son varios los objetivos a cubrir en este apartado:

1. El principal es el estudio sistemático mediante técnicas Monte Carlo Cuántico (VMC y DMC) del estado fundamental de los átomos Li hasta el Ar y de sus correspondientes iones positivos, Li^+ hasta Ar^+, y negativos, Li^- hasta Cl^-, excepto aquellos que no presentan un estado fundamental estable. Para ello haremos uso de funciones explícitamente correlacionadas con funciones de onda modelo de carácter monoconfiguracional y multiconfiguracional.

2. El segundo es comprobar su aplicabilidad para calcular con una precisión aceptable el espectro energético de los átomos. Para ello se ha realizado un estudio del átomo de hierro, su estado fundamental y diferentes estados excitados, sobre los que la denominada cuasi–degeneración juega un papel importante. Esto lo haremos con el método Monte Carlo Variacional (VMC)

3. Finalmente, con el objeto de estudiar su plausibilidad en el estudio de los sistemas atómicos, en comparación con el DMC, se ha aplicado la denominada técnica Green's Function Monte Carlo al estudio del estado fundamental de los átomos de transición desde el Sc (Z=21) hasta el Zn (Z=30).

La función de onda correlacionada con la que se trabaja es de la forma

$$\Psi = F\Phi \tag{4.1}$$

donde F es el factor de correlación Jastrow de Boys–Handy con la prescripción propuesta por Schmidt y Moskowitz, ya comentada, con 17 parámetros variacionales, aunque uno de ellos se fija inicialmente para que se verifique la condición de cúspide electrón–electrón. La función modelo, Φ, puede ser mono o multiconfiguracional. En cualquier caso es una combinación lineal de determinantes de Slater acoplados al momento angular orbital total y de espín total del estado bajo estudio. Para los resultados aquí mostrados la función modelo se construye con los orbitales monoparticulares proporcionados en la aproximación POEP. En el caso de seguir un tratamiento multiconfiguracional para la función modelo, los coeficientes de mezcla de configuraciones, C_k (ecuación 2.32), también son parámetros variacionales que, como sucedía en el caso de trabajar sin factor de correlación, se calculan resolviendo un problema de autovalores generalizado, es decir, diagonalizando el hamiltoniano total en la base formada por los términos que conforman la función modelo. Los elementos de matriz, al ser entre vectores explícitamente correlacionados, son calculados mediante cuadratura Monte Carlo [GBS-2002].

Ambos cálculos (determinación de coeficientes de mezcla, y optimización de parámetros variacionales en F) son llevados a cabo en cada iteración, de forma que tanto el factor de correlación

como los coeficientes de mezcla son optimizados simultáneamente. Hay que insistir aquí en que los parámetros de mezcla C_k se reoptimizan en el proceso de minimización de la energía, por lo que la superficie nodal que proporciona la función de onda con el factor Jastrow es diferente a la proporcionada por la aproximación POEP multiconfiguracional y, por tanto, el resultado DMC se verá afectado por esta reoptimización de los parámetros de mezcla.

4.3.1. Átomos e iones de carga unidad desde el Li hasta el Ar con VMC y DMC.

En este apartado se muestran los resultados relativos a los átomos desde el Li hasta el Ar obtenidos de forma sistemática y consistente con diferentes aproximaciones, centrándonos fundamentalmente en los obtenidos con VMC y DMC. Para los átomos desde el Li al Ar se ha usado una función modelo monoconfiguracional, y lo mismo se ha hecho para los correspondientes iones positivos y negativos de carga unidad. Para los sistemas que presentan un carácter multiconfiguracional más fuerte se han considerado también funciones de onda modelo con un número limitado de configuraciones. Estos sistemas son, para los átomos neutros, Be, B y C en el segundo período, y Mg, Al y Si en el tercero, sistemas que presentan la denominada cuasi–degeneración ns-np (subcapas con energías monoparticulares muy próximas), debido a la cual un par de electrones ns^2 pueden subir de forma relativamente fácil a un par np^2, siendo $n = 2$ para Be, B y C y $n = 3$ para Mg, Al y Si. Por lo tanto, para tener en cuenta este efecto, es necesario tomar como función de onda modelo una que incluya ambas configuraciones, ya que proporcionará una mejor descripción de los sistemas. Para los sistemas Al, Si y P se ha considerado la posible cuasi–degeneración $3s$-$3d$, por la que un electrón en el orbital $3s$ puede excitarse fácilmente a uno $3d$. Se ha comprobado a nivel OEP que este efecto es relativamente importante, aunque decrece cuando aumenta el número de electrones, por lo que no la hemos considerado más allá del fósforo (Z=15). Además de esta cuasi–degeneración, se ha utilizado también otras funciones de onda modelo. Para Be, B y C se ha considerado la posibilidad de excitación de una partícula desde la capa $n = 2$ a la $n = 3$, considerando sólo las configuraciones más importantes. Para los átomos en el tercer período se ha considerado en algún caso la excitación de una partícula desde la capa $n = 3$ a la $n = 4$.

Resultados monoconfiguracionales

Tabla 4.11: Energías VMC y DMC para los átomos neutros desde el Li al Ar obtenidas con una función modelo monoconfiguracional. Los resultados se comparan con los correspondientes no correlacionados, NHF [KWKYT-1995], con otros cálculos Monte Carlo, $^{(a)}$ [CaSo-2003], $^{(b)}$ [MDTN-2005], $^{(c)}$ [OHKY-2006], y con las energías estimadas como exactas [CGDPF-1993]. En paréntesis se muestra el error estadístico, y en corchetes el porcentaje de energía de correlación.

Átomo	HF	VMC	VMC (otros trabajos)	DMC	DMC (otros trabajos)	Exacta
Li	-7.432726931	-7.47693(3)[97.46]	-7.47582(2)[95.06]$^{(a)}$	-7.47804(1)[99.96]	-7.47801(5)[99.9] $^{(a)}$	-7.47806
Be	-14.57302317	-14.64622(1)[77.64]	-14.66504(4)[97.54]$^{(a)}$	-14.65720(8)[89.3]	-14.66726(1)[99.89]$^{(a)}$	-14.66736
B	-24.52906073	-24.62361(9)[75.7]	-24.62801(4)[79.3]$^{(a)}$	-24.63980(6)[88.7]	-24.6493(3)[96.3]$^{(a)}$	-24.65391
C	-37.68861896	-37.8083(1)[76.5]	-37.7985(7)[70.3]$^{(a)}$	-37.8295(2)[90.1]	-37.8359(8)[94.2]$^{(a)}$	-37.8450
			-37.80576(2)[74.9]$^{(c)}$		-37.82937(15)[90.0]$^{(c)}$	
N	-54.40093421	-54.5519(2)[80.2]	-54.5263(2)[66.6]$^{(a)}$	-54.57570(9)[92.8]	-54.5769(2)[93.5]$^{(a)}$	-54.5892
			-54.55003(5)[79.2]$^{(c)}$		-54.57545(20)[92.7]$^{(c)}$	
O	-74.80939847	-75.0229(2)[82.8]	-74.9838(6)[67.6]$^{(a)}$	-75.0525(5)[94.3]	-75.0516(9)[93.9]$^{(a)}$	-75.0673
			-75.01847(4)[81.1]$^{(c)}$		-75.05032(22)[93.4]$^{(c)}$	
F	-99.40934939	-99.6877(3)[85.8]	-99.6315(7)[68.5]$^{(a)}$	-99.7168(2)[94.8]	-99.7141(6)[93.9]$^{(a)}$	-99.7338
Ne	-128.5470981	-128.8924(3)[88.4]	-128.8159(6)[68.8]$^{(a)}$	-128.9230(5)[96.3]	-128.9199(7)[95.5]$^{(a)}$	-128.9376
			-128.891(5)[88]$^{(b)}$		-128.9231(1)[96.3]$^{(b)}$	
Na	-161.8589116	-162.2072(3)[88.0]	-162.1434(7)[71.9]$^{(a)}$	-162.2390(3)[96.1]	-162.237(1)[95.6]$^{(a)}$	-162.2546
Mg	-199.6146364	-199.9865(5)[84.8]	-200.0002(5)[88.0]$^{(a)}$	-200.0340(7)[95.7]	-200.0389(5)[96.8]$^{(a)}$	-200.053
Al	-241.8767072	-242.2685(5)[83.5]	-242.2124(9)[71.5]$^{(a)}$	-242.3200(7)[94.5]	-242.327(1)[95.8]$^{(a)}$	-242.346
Si	-288.8543625	-289.2697(5)[82.3]	-289.197(1)[67.9(2)]$^{(a)}$	-289.3300(7)[94.3]	-289.329(1)[94.0]$^{(a)}$	-289.359
			-289.23042(6)[74.5]$^{(c)}$		-289.3285(4)[93.96]$^{(c)}$	
P	-340.7187810	-341.1507(7)[80.0]	-341.070(1)[65.0]$^{(a)}$	-341.2240(9)[93.5]	-341.222(2)[93.2]$^{(a)}$	-341.259
			-341.13186(6)[76.5]$^{(c)}$		-341.22005(9)[92.8]$^{(c)}$	
S	-397.5048959	-397.99009(7)[80.2]	-397.92552(6)[69.5]$^{(c)}$	-398.0680(9)[93.1]	-398.06186(23)[92.0]$^{(c)}$	-398.110
Cl	-459.4820724	-460.00303(9)[78.2]		-460.0960(6)[92.2]		-460.148
Ar	-526.8175128	-527.39130(9)[79.7]	-527.3817(2)[78.1]$^{(b)}$	-527.482(1)[92.0]	-527.4840(2)[92.3]$^{(b)}$	-527.540

Los resultados obtenidos [BGMS-2009] utilizando una función de onda modelo monoconfiguracional para los átomos desde el Li hasta el Ar se muestran en la Tabla 4.11. Los resultados VMC, que son los obtenidos cuando se optimiza el factor Jastrow, y los resultados DMC en la aproximación de superficie nodal fija se comparan con las energías no correlacionadas Hartree–Fock [KWKYT-1995], con los resultados de otros trabajos obtenidos a partir de funciones similares a las nuestras [CaSo-2003, MDTN-2005, OHKY-2006], y con los valores estimados como exactos no relativistas [CGDPF-1993]. En paréntesis se muestra el error estadístico en el cálculo, mientras que en corchetes se representa el porcentaje de energía de correlación recuperada en cada uno de los cálculos, es decir $\Delta = 100(E_c - E_{HF})/(E_{ex} - E_{HF})$ siendo E_c y E_{ex} las energías obtenidas en un cálculo concreto y la exacta, respectivamente, y E_{HF} la energía Hartree–Fock.

Como se observa, para los átomos Li–Ne, las energías VMC son, en general, mejores que las previamente obtenidas por otros autores. Sin embargo las energías DMC prácticamente coinciden con otras calculadas a partir de funciones de onda del mismo tipo, es decir una función de onda modelo monoconfiguracional. Esto es lógico, pues el resultado DMC depende solamente de la superficie nodal de la función de onda y ésta viene determinada por la función de onda modelo. Las pequeñas diferencias entre unos cálculos DMC y otros pueden ser debidas al hecho de que los orbitales en la función de onda modelo se han obtenido dentro de diferentes aproximaciones (POEP frente a HF), lo que puede conducir a pequeñas diferencias en la superficie nodal.

Para los átomos Na–Ar hay menos resultados en la literatura con los que poder comparar. Para Si, P y S, los resultados VMC de este trabajo son mejores que los de [OHKY-2006], con sólo pequeñas diferencias a nivel DMC por las razones ya comentadas. Este es también el caso del Ar, cuando comparamos nuestros resultados VMC y DMC con los de Ma y colaboradores [MDTN-2005]. Un aspecto importante es que el porcentaje de energía de correlación recuperada para los átomos con $11 \leq Z \leq 18$ es similar al obtenido para átomos más ligeros, excepto que para estos últimos aparece una disminución importante al estudiar los átomos Be, B y C.

El hecho de que nuestros resultados VMC sean, en general, mejores que los obtenidos por otros autores es debido a que nuestro factor de correlación Jastrow es, en general, mejor que otros utilizados en la literatura: como es bien conocido, el factor Jastrow juega su principal papel a nivel VMC, mientras que la superficie nodal de la función modelo determina la energía DMC, de forma que se puede afirmar que el resultado DMC corresponde al resultado que se obtendría con el mejor de los factores de correlación Jastrow, fijada la función modelo. Una comparación entre las energías VMC y DMC nos puede informar, pues, acerca de la calidad del factor Jastrow [HUN-1997, DTN-2004]. El cociente entre las energías de correlación VMC y DMC es 0.97 para Li, luego decrece hasta un valor entre 0.87 y 0.85 para los átomos Be–O, crece ligeramente hasta 0.91 para F–Na y, finalmente decrece lentamente hasta 0.86 cuando vamos desde el Mg hasta el Ar. Por lo tanto, el factor de correlación Jastrow de Schmidt y Moskowitz utilizado en este trabajo es capaz de recuperar más del 85 % de la energía de correlación que se podría obtener con el mejor factor Jastrow, que incluyera correlaciones a todos los cuerpos así como desarrollos polinómicos con infinitos términos.

Existen también cálculos con otro tipo de funciones basadas en pares correlacionados [CaSo-2003] para los átomos Li–P. Una comparación con los resultados obtenidos con este tipo de funciones muestra que nuestros resultados VMC mejoran a los suyos, a excepción de Be, B y Mg, que son átomos con un estado fundamental que muestra un mayor carácter multiconfiguracional.

Sus resultados DMC son similares a los nuestros, con diferencias del orden del milihartree, excepto para los átomos Be, B, C, Mg y Al, que son mejores en su caso. Esto parece indicar que este tipo de funciones basadas en pares correlacionados son capaces de proporcionar una superficie nodal más ajustada a la exacta que una función modelo monoconfiguracional basada en el modelo de partícula independiente. Más adelante mostraremos cómo estas diferencias se cancelan cuando se consideran correlaciones no dinámicas en nuestra función de onda modelo.

Un estudio similar para los cationes desde el Li^+ al Ar^+ [MSBG-2010b] se muestra en la Tabla 4.12, y para los aniones desde el Li^- al Cl^- en la Tabla 4.13. En estas tablas se comparan los resultados VMC y DMC con los correspondientes no correlacionados HF y con los considerados como exactos para los cationes [CGDPF-1993]. En el caso de los aniones, los considerados como exactos se han estimado sumando la afinidad electrónica experimental a la energía exacta del átomo neutro. Esta estimación no proporciona la energía exacta y sólo la utilizamos como referencia aproximada para nuestros cálculos Monte Carlo.

Para sistemas cargados existen muchos menos resultados en la literatura con los que poder comparar. Como se puede observar en las tablas, el porcentaje de energía de correlación recuperado en cada cálculo sigue la tendencia mostrada en los átomos neutros. En el caso de los cationes, nuestros resultados VMC son mejores que otros previamente calculados, mientras que para los DMC, el porcentaje de energía de correlación supera el 90 %, excepto para los cationes con 4, 5 y 6 electrones para los que es menor. En el caso de los aniones, la tendencia es similar y el porcentaje de energía de correlación a nivel DMC supera en todos los casos el 90 %, aunque aquí hay que recordar que no se muestran los aniones del Be, N, Ne y Mg por no ser sistemas estables.

Tabla 4.12: Energía del estado fundamental de los cationes Li^+ a Ar^+ obtenida con DMC y función modelo monoconfiguracional, comparada con la correspondiente energía VMC obtenida en Refs. [BGS-2006, NNNH-2010], Hartree Fock numérico [KWKYT-1995] y el valor estimado como exacto [CGDPF-1993]. En paréntesis se muestra el error estadístico y en corchetes el porcentaje de energía de correlación.

Átomo	HF	VMC	VMC [NNNH-2010]	DMC	Exacta
Li^+	-7.23642	-7.27988(1)[99.93]	-7.279506(5)[99.06]	-7.279910(5)[99.99]	-7.27992
Be^+	-14.27740	-14.32241(18)[95.0]	-14.31839(19)[86.6]	-14.324636(4)[99.7]	-14.32476
B^+	-24.23758	-24.31571(8)[70.2]	-24.3029(6)[58.7]	-24.32930(3)[82.4]	-24.34892
C^+	-37.29222	-37.39158(11)[71.6]	-37.3813(5)[64.2]	-37.41020(5)[85.0]	-37.43103
N^+	-53.88801	-54.01244(18)[74.7]	-54.0032(6)[69.1]	-54.03500(8)[88.2]	-54.0546
O^+	-74.37261	-74.52800(22)[80.0]	-74.5155(5)[73.6]	-74.5520(1)[92.4]	-74.5668
F^+	-98.83172	-99.04775(24)[82.7]	-99.0345(6)[77.7]	-99.0762(2)[93.6]	-99.0928
Ne^+	-127.81781	-128.09168(33)[84.2]	-128.0807(7)[80.8]	-128.1270(8)[95.1]	-128.1431
Na^+	-161.67696	-162.01870(14)[87.9]		-162.0509(2)[96.1]	-162.0659
Mg^+	-199.37181	-199.72221(39)[87.5]		-199.7579(2)[96.4]	-199.7122
Al^+	-241.67467	-242.05505(43)[84.2]		-242.1038(4)[95.1]	-242.126
Si^+	-288.573131	-288.97233(56)[82.1]		-289.0283(5)[93.7]	-289.059
P^+	-340.34978	-340.77288(64)[81.1]		-340.8365(6)[93.2]	-340.872
S^+	-397.17318	-397.61883(59)[80.1]		-397.6886(6)[92.7]	-397.729
Cl^+	-459.04859	-459.54288(83)[79.5]		-459.6216(6)[92.1]	-459.671
Ar^+	-526.27453	-526.81437(70)[79.0]		-526.9002(8)[91.5]	-526.958

Tabla 4.13: Energías DMC y VMC del estado fundamental de los aniones Li^- a Cl^- obtenidas a partir de una función modelo monoconfiguracional, comparadas con la correspondiente energía Hartree Fock numérica [KWKYT-1995], NHF, y con el valor estimado como exacto. En paréntesis se muestra el error estadístico y en corchetes el porcentaje de energía de correlación.

Átomo	NHF	VMC	DMC	Exacta
Li^-	-7.42823206	-7.49145(6)[87.2]	-7.49858(5)[97.0]	-7.50077
B^-	-24.5192214	-24.63235(6)[78.0]	-24.65230(5)[91.8]	-24.6642
C^-	-37.7088436	-37.85566(8)[80.3]	-37.8788(1)[93.0]	-37.8910
O^-	-74.7897459	-75.0707(1)[84.7]	-75.1027(2)[94.4]	-75.1210
F^-	-99.4594539	-99.8121(2)[88.0]	-99.8434(2)[95.8]	-99.8588
Na^-	-161.855126	-162.194(4)[80.3]	-162.2580(5)[96.0]	-162.2747
Al^-	-241.878265	-242.2794(4) [82.9]	-242.3384(6)[95.1]	-242.362
Si^-	-288.889660	-289.3121(6)[81.2]	-289.3814(6)[94.4]	-289.410
P^-	-340.698874	-341.179(1)[81.8]	-341.2492(8)[93.7]	-341.286
S^-	-397.538430	-398.0585(7)[80.3]	-398.143(1)[93.4]	-398.186
Cl^-	-459.576925	-460.1454(9)[80.7]	-460.2343(6)[93.4]	-460.281

Resultados multiconfiguracionales

Los efectos multiconfiguracionales se han introducido, en primer lugar, teniendo en cuenta el efecto de cuasi–degeneración para los átomos Be, B y C, que pueden fácilmente excitar un par $2s^2$ a uno $2p^2$. Si esto se introduce en la función modelo, tanto la energía VMC como la DMC disminuyen significativamente [ScMo-1990, UNR-1993, HLR-1994, LuAn-1996, FCS-1997, SGB-1998a, GBS-2001, ToUm-2008]. Este efecto es menos importante, aunque con efectos no despreciables, en átomos más pesados. Variacionalmente, se ha encontrado que la importancia de la cuasi–degeneración decrece cuando el número atómico aumenta, tanto para átomos como para cationes de carga unidad con $3 \leq Z \leq 36$ [BGS-2006, BGS-2007]. En la Tabla 4.14 se muestran nuestros resultados VMC y DMC para los átomos neutros [BGMS-2009] comparados con los no-correlacionados obtenidos con POEP, y los obtenidos por otros autores. De nuevo se encuentran diferencias significativas entre nuestros resultados VMC y los de otros autores, debido a la calidad del factor Jastrow aquí usado. Para los resultados DMC la similitud con los otros autores es elevada. Por ejemplo, los resultados de Huang y colaboradores [HUN-1997] para Be y los del grupo de Barnett [BSL-2001] para C obtenidos con las dos configuraciones comentadas sólo muestran una ligera mejoría con respecto a los nuestros, debido a que en estos trabajos se reoptimiza la parte determinantal de la función de onda que es la que determina la superficie nodal y, en definitiva, el valor de la energía DMC. También, utilizando este mismo esquema, se han obtenido recientemente resultados más cercanos a los exactos para Be, B y C [ToUm-2008].

Tabla 4.14: Resultados mono y multiconfiguracionales para Be, B, C y N obtenidos a partir de funciones de onda incluyendo diferentes configuraciones. La función de onda que sólo considera la cuasi–degeneración ha sido etiquetada como ND. Se incluyen resultados de otros trabajos, así como la energía no correlacionada (columna POEP). En paréntesis se muestra el error en el último dígito y en corchetes, el porcentaje de energía de correlación.

Átomo	Función de onda	POEP	VMC	DMC
Be	$2s^2$	-14.57295952	-14.64627(6)[77.6]	-14.65720(8)[89.3]
	(ND): $2s^2, 2p^2$	-14.61618769[45.8]	-14.66294(6)[95.3]	-14.66710(1)[99.7]
	$2s^2, 2p^2, 2s3s$	-14.61795894[47.6]	-14.66480(3)[97.3]	-14.66711(1)[99.7]
	Umrigar et al. [UNR-1993] (2 CSF)		-14.66648(1)[99.1]	-14.66717(3)[99.8]
	Lüchow et al. [LuAn-1996](2 CSF)		-14.6588(8)[90.9]	-14.6672(2)[99.8]
	Huang et al. [HUN-1997] (2 CSF)		-14.66681(1)[99.4]	-14.66726(1)[99.9]
	Riley y Anderson [RiAn-2003] (2 CSF)		-14.6615(1)[94]	
	Casula y Sorella [CaSo-2003] (geminal)		-14.66504(4)[97.5]	-14.66721(1)[99.9]
	Toulouse y Umrigar [ToUm-2008] (2 CSF)		-14.66668(5)[99.3]	-14.66727(1)[99.9]
B	$2s^2 2p$	-24.52877389	-24.62361(9)[75.7]	-24.63980(6)[88.7]
	(ND): $2s^2 2p + 2p^3$	-24.55870493[23.7]	-24.6353(1)[85.1]	-24.64802(5)[95.3]
	$2s^2 2p, 2p^3, 2s2p3d$	-24.58103430[41.6]	-24.64432(8)[92.3]	-24.65163(7)[98.2]
	Flad et al. [FCS-1997] (2 CSF)		-24.6284(5)[79.6]	-24.6480(5)[95.3]
	Flad et at. [FCS-1997] (3 CSF)		-24.6348(4)[84.7]	-24.6508(5)[97.5]
	Casula y Sorella [CaSo-2003] (geminal)		-24.62801(4)[79.3]	-24.6493(3)[96.3]
	Toulouse y Umrigar [ToUm-2008] (2 CSF)		-24.64409(5)[92.1]	-24.64996(1)[96.8]
C	$2s^2 2p^2$	-37.68813103	-37.8083(1)[76.5]	-37.8295(2)[90.1]
	(ND): $2s^2 2p^2, 2p^4$	-37.70511339[10.5]	-37.8166(1)[81.9]	-37.8338(1)[92.8]
	$2s^2 p^2, 2p^4, 2s2p^2 3d, 2s^2 2p3p, 2s2p^2 3s$	-37.75238642[40.8]	-37.82972(8)[90.2]	-37.84080(6)[97.3]
	Barnett et al. [BSL-2001] (2 CSF)		-37.8155(3)[81.1]	-37.8344(3)[93.2]
	Barnett et al. [BSL-2001] (6 CSF)		-37.8161(7)[81.5]	-37.8376(4)[95.3]
	Casula y Sorella [CaSo-2003] (geminal)		-37.7985(7)[70.3]	-37.8359(8)[94.2]
	Toulouse y Umrigar [ToUm-2008] (2 CSF)		-37.82607(5)[87.9]	-37.83620(1)[94.4]
N	$2s^2 2p^3$	-54.40045	-54.5519(2)[80.2]	-54.5757(1)[92.8]
	$2s^2 2p^3, 2s2p^3 3d$	-54.43677[19.0]	-54.5650(1)[87.2]	-54.5814(1)[95.9]

También se ha trabajado para estos átomos con un número mayor de configuraciones en la función modelo. Para Be y B hemos calculado usando tres configuraciones [$2s^2$, $2p^2$, $2s3s$] y [$2s^2 2p$, $2p^3$, $2s2p3d$], respectivamente, y cinco configuraciones para C [$2s^2 2p^2$, $2p^4$, $2s2p^2 3s$, $2s2p^2 3d$, $2s^2 2p3p$]. El core [$1s^2$], común a todas las configuraciones, no se ha indicado. En la Tabla 4.14 se muestran los resultados obtenidos con estas funciones de onda. Para Be hemos considerado la configuración más baja en energía que se puede mezclar con la del estado fundamental junto a la cuasi–degeneración, es decir la excitación de un electrón de la capa $2s$ a la $3s$, para B se han considerado las configuraciones $2s^2 2p, 2p^3, 2s2p3d$, es decir, de las posibles excitaciones monoparticulares a la capa n=3, sólo se ha considerado aquella en la que aparece el orbital 3d, pues incluyendo este orbital y trabajando con el factor Jastrow se recupera prácticamente todo lo que se puede obtener con la excitación de una partícula a la capa $n = 3$. Sin embargo, para C,

si se quiere recuperar un porcentaje alto de energía de correlación, es necesario incluir las tres configuraciones obtenidas como excitación de una partícula de la capa con $n = 2$ a la capa con $n = 3$. Para N es, de nuevo, suficiente considerar la excitación de un electrón 2s a uno 3d.

Para Be, la función de onda con tres configuraciones mejora la energía VMC con respecto a la de dos configuraciones (ND), pero apenas hay diferencias entre ellas a nivel DMC. Para B y C las excitaciones de un sólo electrón son capaces de recuperar un porcentaje de energía de correlación por encima del 98 % y 97 %, respectivamente, lo que mejora los valores obtenidos por otros autores partiendo de funciones de onda de complejidad similar [FCS-1997, BSL-2001].

La energía DMC obtenida a partir de funciones de onda basadas en pares correlacionados de Casula y Sorella [CaSo-2003] están por debajo de las obtenidas incluyendo la cuasi–degeneración $2s$-$2p$ para Be, B y C, pero están significativamente menos ligadas que las obtenidas por nosotros con 3 y 5 configuraciones para B y C, respectivamente. Comentemos finalmente que recientemente se han obtenido resultados muy precisos para estos átomos incluyendo un número mayor de configuraciones. [BSL-2001, BTLN-2007].

Los átomos Mg, Al, Si y P han sido estudiados de forma similar en la Tabla 4.15. Los tres primeros muestran la cuasi–degeneración $3s$-$3p$, mientras que todos ellos presentan la $3s$-$3d$, aunque sólo los tres últimos lo hacen con excitación de un solo electrón. Esta cuasi–degeneración también está presente en S y Cl, pero en cálculos llevados a cabo usando el método POEP multiconfiguracional, se ha comprobado que su importancia disminuye cuando el número atómico aumenta, por lo que es de esperar que esto también ocurra cuando se incluya el factor Jastrow en la función de onda, y no ha sido tenido en cuenta para estos dos últimos sistemas.

Como se observa, los efectos de la cuasi–degeneración 3s-3p son más importantes en los cálculos VMC que en los DMC y, en ambos, este efecto disminuye cuando Z aumenta, de forma que para Si, el resultado DMC con una sola configuración coincide, dentro del error estadístico, con el de dos configuraciones.

En el átomo de magnesio se han considerado dos funciones de onda diferentes con tres configuraciones, la primera [$3s^2$, $3p^2$, $3d^2$] explora la cuasi–degeneración $3s$-$3p$-$3d$, mientras que la segunda [$3s^2$, $3p^2$, $3s4s$] es similar a la empleada en el átomo de Be. El core [Ne] no se ha indicado en las configuraciones. Como se observa en la tabla, el uso de una función de onda con tres configuraciones no mejora la energía obtenida con sólo las dos primeras, tanto VMC como DMC. Por tanto, no se consigue ganar energía ni excitando dos electrones del orbital $3s$ al $3d$,

ni excitando un electrón desde el $3s$ al $4s$.

Para Al y Si la situación es diferente, ya que la consideración de más configuraciones mejora la energía de una forma significativa. Para Al, la principal contribución viene de la excitación de un electrón del orbital $3s$ al $3d$ (cuasi–degeneración $3s$-$3d$), mientras que la excitación de dos electrones entre los mismos orbitales apenas mejora la energía, especialmente en el cálculo DMC.

Para Si, hemos calculado con tres, [$3s^2 3p^2$, $3p^4$, $3s3p^2 3d$], cuatro, [$3s^2 3p^2$, $3p^4$, $3s3p^2 3d$, $3p^2 3d^2$], y cinco, [$3s^2 3p^2$, $3p^4$, $3s3p^2 3d$, $3s^2 3p4p$,$3s3p^2 4s$] configuraciones. Para este átomo se ha encontrado un comportamiento similar al Al, siendo de nuevo la excitación $3s$ a $3d$ la que produce una mayor mejora en la energía, siendo las otras configuraciones estudiadas de menor importancia.

Finalmente, para P, se ha llevado a cabo un cálculo incluyendo la configuración obtenida al excitar un electrón desde el orbital $3s$ al $3d$ que, como se observa, también mejora sustancialmente la energía, tanto a nivel VMC como DMC.

Tabla 4.15: Lo mismo que en la tabla 4.14 para Mg, Al, Si y P

Átomo	Función de onda	POEP	VMC	DMC
Mg	$3s^2$	-199.6130606	-199.9865(5)[84.8]	-200.0340(7)[95.7]
	(ND): $3s^2, 3p^2$	-199.6435078[6.6]	-200.0002(4)[88.0]	-200.0376(5)[96.5]
	$3s^2, 3p^2, 3s4s$	-199.6443832[6.8]	-199.9994(2)[87.8]	-200.0380(6)[96.6]
	$3s^2, 3p^2, 3d^2$	-199.6450114[6.9]	-199.9999(2)[87.9]	-200.0372(3)[96.4]
	Casula y Sorella [CaSo-2003]		-200.0002(5)[88.0]	-200.0389(5)[96.8]
Al	$3s^2 3p$	-241.8741909	-242.2685(5)[83.5]	-242.3200(7)[94.5]
	(ND): $3s^2 p, 3p^3$	-241.8909417[3.0]	-242.2751(6)[84.9]	-242.3250(7)[95.5]
	$3s^2 3p, 3p^3, 3s3p3d$	-241.9131886[7.8]	-242.2826(3)[86.5]	-242.3290(5)[96.4]
	$3s^2 3p, 3p^3, 3s3p3d, 3p3d^2$	-241.9177556[8.7]	-242.2844(3)[86.9]	-242.3295(9)[96.5]
	Casula y Sorella [CaSo-2003]		-242.2124(9)[71.5]	-242.3265(10)[95.8]
Si	$3s^2 3p^2$	-288.8516923	-289.2697(5)[82.3]	-289.3300(7)[94.3]
	(ND): $3s^2 3p^2, 3p^4$	-288.8617778[1.5]	-289.2732(5)[83.0]	-289.3304(4)[94.3]
	$3s^2 3p^2, 3p^4, 3s3p^2 3d$	-288.9005522[9.2]	-289.2830(3)[84.9]	-289.3356(9)[95.4]
	$3s^2 3p^2, 3p^4, 3s3p^2 3d, 3p^2 3d^2$	-288.9069723[10.4]	-289.2877(3)[85.9]	-289.3386(8)[96.0]
	$3s^2 3p^2, 3p^4, 3s3p^2 3d, 3s^2 3p4p, 3s3p^2 4s$	-288.9056943[10.2]	-289.2881(4)[86.0]	-289.3381(9)[95.9]
	Casula y Sorella [CaSo-2003]		-289.197(1)[67.9]	-289.3285(10)[94.0]
P	$3s^2 3p^3$	-340.71550	-341.1507(7)[80.0]	-341.2240(9)[93.5]
	$3s^2 3p^3$,$3s3p^3 3d$	-340.76517[8.6]	-341.1721(5)[83.9]	-341.233(1)[95.2]

Como se comprueba en la Tabla 4.15, la mejor función de onda multiconfiguracional del presente trabajo proporciona un porcentaje de energía de correlación de entre el 88 % y el 84 % para los átomos Mg–P en un cálculo VMC, mientras que este porcentaje es de aproximadamente un 96 % para todos los átomos en la aproximación DMC. Para estos átomos no hemos encontra-

do resultados con funciones de onda multiconfiguracionales para poder comparar con ellos. En cualquier caso, nuestros resultados VMC y DMC para el átomo de magnesio son similares a los obtenidos por Casula y Sorella partiendo de funciones de onda basadas en pares correlacionados [CaSo-2003]. Para Al y Si, la energía VMC calculada a partir de cualquiera de las funciones de onda de este trabajo mejora la obtenida en [CaSo-2003], mientras que la energía DMC de [CaSo-2003] es similar a la obtenida a partir de dos configuraciones. En este sentido podemos afirmar que la superficie nodal obtenida en la aproximación de pares correlacionados recupera los efectos de las correlaciones no dinámicas puestos de manifiesto por la cuasi–degeneración entre niveles cercanos de energía

En la Figura 4.4 se muestra el resumen de resultados obtenidos con una función de onda monoconfiguracional para los átomos desde el Li al Ar, con dos configuraciones (cuasi–degeneración ns–np) para los átomos Be, B, C, Mg, Al y Si, así como los obtenidos con las mejores funciones de onda para cada uno de ellos. En concreto, se representa el porcentaje de energía de correlación alcanzado con cada una de ellas tanto VMC como DMC. Esta cantidad presenta la misma tendencia en ambos esquemas, VMC y DMC, aunque en este último el comportamiento es más suave. Es evidente la mejora conseguida con la consideración de la cuasi–degeneración ns–np, y su mayor importancia para Be, B y C que para Mg, Al y Si. Además, para Be y Mg, la consideración de otras excitaciones no mejoran los resultados, aunque este no es el caso para el resto de átomos considerados (B, C, N, Al, Si y P).

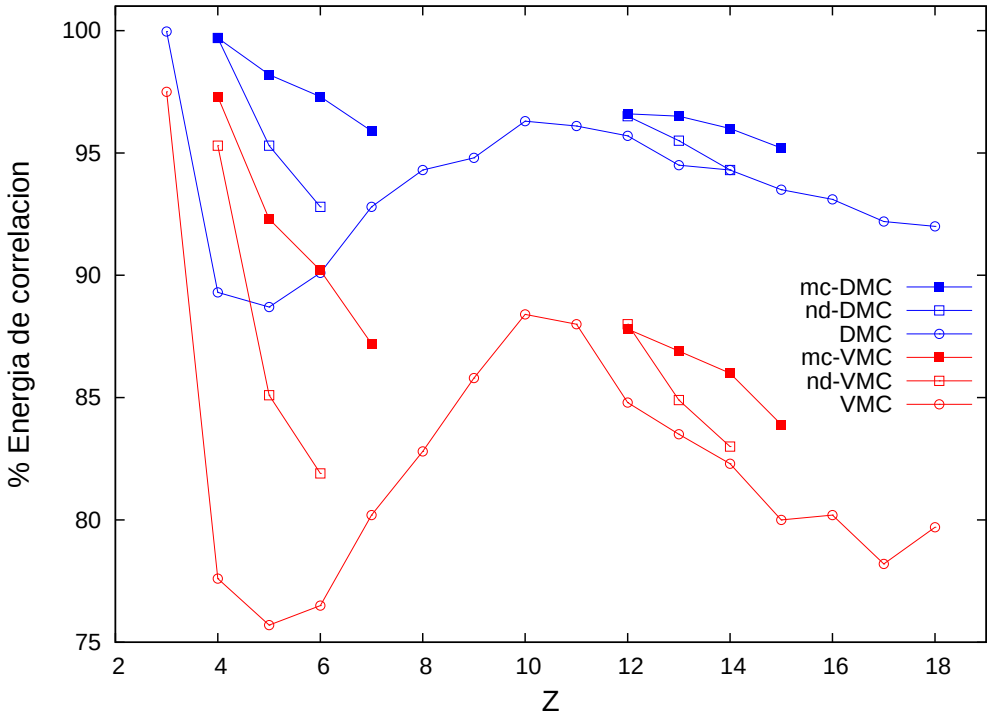

Figura 4.4: Porcentaje de energía de correlación obtenido con VMC y DMC usando funciones de onda mono y multi-configuracionales para los átomos Li–Ar. Las barras de error, no mostradas, son menores que los símbolos.

La experiencia ganada en el estudio de los átomos neutros nos sirve para estudiar de forma más directa los iones positivos y negativos de carga unidad con funciones de onda multiconfiguracionales. En este caso se ha restringido el número de funciones de onda usadas para cada átomo, limitándonos a aquellas que han mostrado su mayor relevancia en los sistemas neutros. Así, para estudiar un ion concreto, nos basaremos en las funciones de onda que se han mostrado más efectivas para estudiar el correspondiente átomo neutro con el mismo número de electrones que el ion, es decir miramos series isoelectrónicas restringidas a un número pequeño de elementos.
En la Tabla 4.16 se muestran, para los iones más ligeros, las energías VMC y DMC calculadas a partir de funciones de onda incluyendo efectos de cuasi–degeneración $2s$–$2p$ (ND) y excitaciones de un electrón a la capa $n = 3$, de forma que se consideran funciones de onda con 2, 3 y 5 configuraciones. Para los iones de cuatro electrones, Li^- y B^+, las funciones de onda con dos y tres configuraciones (las mismas que las usadas para el átomo neutro Be) prácticamente proporcionan los mismos resultados, y sólo se muestran los resultados con tres configuraciones. Para C^+ se ha trabajado con las tres configuraciones usadas para B, y, finalmente, para B^- y N^+ se ha trabajado con las 5 configuraciones que considerábamos en el caso del C neutro. Usando estas funciones de onda, la energía DMC para Li^- coincide con la experimental, dentro del error estadístico, mientras que el porcentaje de energía de correlación para el B^+ supera el 99.5 %.

Para C^+ este porcentaje es mayor del 98 % y, para los sistemas de 6 electrones, estos porcentajes van del 95.3 % hasta el 96 %, siendo menores para el ion negativo que para el positivo. Estos porcentajes son similares a los encontrados para los correspondientes átomos neutros del mismo número de electrones.

Tabla 4.16: Resultados mono y multiconfiguracionales para los iones de carga unidad Li^-, B^+, C^+, B^-, y N^+ obtenidos a partir de funciones de onda incluyendo diferentes configuraciones. Se muestran también los resultados no correlacionados (POEP), otros obtenidos por otros autores así como los considerados como exactos. En paréntesis se muestra el error en el último dígito y, en corchetes, el porcentaje de energía de correlación.

Átomo	Función de onda	E_{VMC}	E_{DMC}
Li^-	$2s^2$	-7.49145(6)[87.2]	-7.49858(5)[97.0]
	$2s^2, 2p^2, 2s3s$	-7.49909(2)[97.7]	-7.50077(4)[100.0]
B^+	$2s^2$	-24.31571(8)[70.2]	-24.32930(3)[82.4]
	$2s^2, 2p^2, 2s3s$	-24.3440(2)[95.6]	-24.34850(3)[99.6]
C^+	$2s^22p$	-37.39136(7)[71.4]	-37.41020(5)[85.0]
	$2s^22p, 2p^3$	-37.41279(8)[86.9]	-37.42486(5)[95.6]
	$2s^22p, 2p^3, 2s2p3d$	-37.4240(3) [94.9]	-37.42914(3)[98.6]
B^-	$2s^22p^2$	-24.63235(6)[78.0]	-24.65230(5)[91.8]
	$2s^22p^2, 2p^4$	-24.63763(6)[81.7]	-24.65460(6)[93.4]
	$2s^22p^2, 2p^4, 2s2p^23d, 2s^22p3p, 2s2p^23s$	-24.6435(3)[85.7]	-24.6574(1)[95.3]
N^+	$2s^22p^2$	-54.0122(1)[74.6]	-54.03500(8)[88.2]
	$2s^22p^2, 2p^4$	-54.0245(1)[81.9]	-54.04345(6)[93.3]
	$2s^22p^2, 2p^4, 2s2p^23d, 2s^22p3p, 2s2p^23s$	-54.0302(6)[85.4]	-54.0479(3)[96.0]

En la Tabla 4.17 se lleva a cabo un estudio similar para los iones con 12, 13, 14 y 15 electrones, Na^-, Al^+, Si^+, Al^-, P^+ y Si^-, es decir, aquellos iones para los que la cuasi–degeneración $3s$–$3p$–$3d$ es importante. Para los iones con 12 electrones se ha usado sólo la función de onda con dos configuraciones, dado que en el caso del Mg se ha comprobado que otras configuraciones apenas tenían importancia, tanto a nivel VMC como DMC. Para Si^+ se ha incluido la excitación de un electrón $3s$ al orbital $3d$, que complementa la cuasi–degeneración $3s$–$3p$. Para los iones con 14 electrones se ha considerado la excitación de un electrón de la capa $n = 3$ a la $n = 4$, es decir las configuraciones $3s^23p^2, 3p^4, 3s3p^23d, 3s^23p4p, 3s3p^24s$, que proporciona prácticamente la misma energía de correlación que otras usadas para el Si, pero con un coste menor de tiempo. A pesar de que en los cálculos VMC el porcentaje de energía de correlación decrece desde el 88 % hasta el 84 %, el correspondiente porcentaje DMC es casi constante y oscila alrededor del 96 %. Finalmente, para Si^- hemos considerado las configuraciones $3s^23p^3$ y la $3s3p^33d$. El porcentaje de energía de correlación es similar a los casos anteriores, especialmente en el cálculo DMC.

Tabla 4.17: Lo mismo que en la Tabla 4.16 para Na^-, Al^+, Al^-, Si^+, P^+ y Si^-

Átomo	Función de onda	E_{VMC}	E_{DMC}
Na^-	$3s^2$	-162.1957(4)[81.2]	-162.2580(5)[96.0]
	$3s^2, 3p^2$	-162.225(1)[88.1]	-162.2600(2)[96.5]
Al^+	$3s^2$	-242.0551(4)[84.3]	-242.1038(4)[95.1]
	$3s^2, 3p^2$	-242.073(1)[88.3]	-242.1111(2)[96.7]
Si^+	$3s^2 3p$	-288.9723(6)[82.2]	-289.0283(5)[93.7]
	$3s^2 3p, 3p^3, 3s3p3d$	-288.996(2)[87.0]	-242.3428(5)[96.4]
Al^-	$3s^2 3p^2$	-242.2794(4)[82.9]	-242.3384(6)[95.1]
	$3s^2 3p^2, 3p^4, 3s3p^2ed, 3s^2 3p4p, 3s3p^2 4s$	-242.298(2)[86.7]	-242.3428(5)[96.0]
P^+	$3s^2 3p^2$	-340.7729(6)[81.0]	-340.8365(6)[93.2]
	$3s^2 3p^2, 3p^4, 3s3p^2ed, 3s^2 3p4p, 3s3p^2 4s$	-340.788(2)[83.9]	-340.8497(2)[95.7]
Si^-	$3s^2 3p^3$	-289.3121(6)[81.2]	-289.3814(6)[94.4]
	$3s^2 3p^3$,$3s3p^3 3d$	-289.3273(4)[84.]	-289.3877(7)[95.7]

Potencial de Ionización y Afinidad electrónica

Con los datos recopilados en los dos apartados anteriores se puede calcular el potencial de ionización y la afinidad electrónica para los elementos desde el Li hasta el Ar. Como se ha visto en la sección anterior, la primera de estas cantidades está, en general, bien determinada incluso a nivel no correlacionado. Sin embargo para determinar adecuadamente la afinidad electrónica es necesario incluir las correlaciones electrónicas en la descripción de los sistemas.

En la Tabla 4.18 se muestra el potencial de ionización obtenido a diferentes niveles: no correlacionado (HF), VMC (mono o multiconfiguracional, V-JPOEP y V-JMC) y DMC (mono o multiconfiguracional, D-JPOEP y D-JMC, respectivamente) comparados con el resultado experimental. Este resultado experimental debe ser corregido para poder ser comparado con nuestros resultados, que están obtenidos en un contexto no–relativista. Para ello se ha restado del resultado experimental dicha corrección calculada en un contexto no correlacionado, es decir, asumiendo que no existe interrelación entre relatividad y correlaciones dinámicas. El resultado obtenido se presenta también en la columna relativa a valores experimentales, en corchetes y sólo para aquellos átomos para los que la magnitud de dicha corrección es superior a 0,01eV.

Como se observa en la Tabla 4.18 los resultados DMC son, en general, más precisos que los correspondientes VMC. Además, es importante el efecto que la consideración de funciones modelo multiconfiguracionales tiene sobre esta cantidad, especialmente para Be, B y Mg. Para Li y Be, nuestros resultados son casi exactos, ajustándose perfectamente el resultado experimental. Además, para Ne, P y Ar, se necesita incluir la corrección relativista para aproximar ambos resultados, teórico y experimental.

Tabla 4.18: Potencial de ionización (en eV) para los átomos Li–Ar obtenidos en cálculos VMC y DMC con funciones modelo mono y multiconfiguracionales. Se muestran también los resultados no correlacionados y los experimentales.

átomo	HF	V-JPOEP	V-JMC	D-JPOEP	D-JMC	Exp [NIST]
Li	5.3419139	5.3620(9)		5.391(1)		5.3917
Be	8.0444573	8.813(5)	9.317(5)	9.050(2)	9.320(1)	9.3227
B	7.9317254	8.378(3)	8.172(6)	8.449(2)	8.249(2)	8.2980
C	10.786461	11.339(4)	11.040(8)	11.410(6)	11.203(2)	11.2603
N	13.957514	14.680(7)	14.569(9)	14.713(3)	14.527(2)	14.5341 [14.5551]
O	11.885736	13.467(8)		13.62(1)		13.6181
F	15.718088	17.41(1)		17.432(8)		17.4228 [17.4460]
Ne	19.844827	21.63(2)		21.66(3)		21.5645 [21.6239]
Na	4.9510733	5.129(9)		5.159(8)		5.1391
Mg	6.6076426	7.19(2)	7.54(1)	7.51(2)	7.62(2)	7.6462 [7.6368]
Al	5.4977120	5.81(2)	5.75(3)	5.88(2)	5.93(2)	5.9858
Si	7.6526958	8.09(2)	7.95(6)	8.21(2)	8.07(3)	8.1517 [8.1690]
P	10.0411315	10.28(3)	10.45(5)	10.54(3)	10.43(3)	10.4867 [10.5379]
S	9.0263646	10.10(3)		10.32(3)		10.3600
Cl	11.7956209	12.52(3)		12.91(2)		12.9676 [12.9939]
Ar	14.7751995	15.52(3)		15.83(3)		15.7596 [15.8407]

En la Tabla 4.19 se muestra la afinidad electrónica obtenida también a diferentes niveles comparada con el resultado experimental. La notación se corresponde con la de la Tabla 4.18 y, de nuevo aquí, se presentan algunos resultados corregidos por efectos relativistas. Los resultados mostrados para la afinidad electrónica en la Tabla 4.19 son ligeramente peores que los correspondientes para el potencial de ionización, aunque pueden considerarse aceptablemente buenos si se comparan con los valores HF que distan mucho del valor experimental. El único elemento para el que la discrepancia entre teoría y experimento es aún grande es para el B.

Tabla 4.19: Afinidad electrónica (en eV)) para los átomos Li–Ar obtenidos en cálculos VMC y DMC con funciones modelo mono y multiconfiguracionales. Se muestran también los resultados no correlacionados y los experimentales.

átomo	HF	V-JPOEP	V-JMC	D-JPOEP	D-JMC	Exp [AHH-1999]
Li	-0.122311	0.395(2)	0.603(1)	0.559(2)	0.619(1)	0.6180
B	-0.267741	0.238(3)	-0.022(8)	0.340(2)	0.157(3)	0.2797
C	0.550340	1.289(4)		1.342(6)	1.225(5)	1.2621
O	-0.535773	1.301(6)		1.37(2)		1.4611
F	1.363415	3.385(9)		3.445(8)		3.4012 [3.4325]
Na	-0.103011	-0.88(1)	0.49(3)	0.48(1)	0.531(8)	0.5479
Al	0.042390	0.30(2)	0.37(5)	0.50(3)	0.38(2)	0.4328 [0.4414]
Si	0.960493	1.15(2)		1.40(3)	1.35(3)	1.3895 [1.4155]
P	-0.541692	0.77(2)		0.69(3)		0.7465
S	0.912512	1.86(3)		2.05(4)		2.0771 [2.0960]
Cl	2.581079	3.87(3)		3.76(2)		3.6127 [3.6670]

4.3.2. Espectro de baja energía del hierro con JPOEP.

Los átomos y, en general, todos los estados en los que la configuración dominante es del tipo $4s^n3d^q$, con $n = 1, 2$ y siendo q un valor que da cuenta de la capa 3d aproximadamente semillena, presentan gran complejidad en su estudio debido al efecto que las correlaciones electrónicas tienen sobre los mismos. Los cálculos multiconfiguracionales necesitan bases de una gran dimensión para alcanzar convergencia, y el uso de funciones explícitamente correlacionadas es una alternativa eficaz que permite alcanzar resultados de gran precisión a un coste relativamente bajo.

El átomo de hierro reúne todas las características antes apuntadas. Así, su estado fundamental es un ^{5}D en el que la configuración $4s^23d^6$ es dominante, mientras que en los primeros estados excitados, ^{5}F, ^{3}F y ^{5}P, la configuración dominante es la $4s^13d^7$, y en los siguientes estados excitados de paridad positiva domina alguna de estas dos configuraciones, intercalándose entre ellos.

El uso de técnicas Monte Carlo para estudiar este sistema fue iniciado por Mitas [Mita-1994] usando un pseudopotencial para determinar la energía del estado fundamental. Posteriormente [BGS-2006] se llevó a cabo un estudio del estado fundamental y de los primeros estados excitados con Monte Carlo Variacional usando funciones de onda correlacionadas a la Jastrow, con funciones modelo monoconfiguracionales, encontrando, en general, buenos resultados para describir el espectro de baja energía del Fe. En cualquier caso se obtuvo una mayor energía de correlación para los estados cuya configuración base es la $4s^13d^7$ (entre 0.03 y 0.04 hartree) de forma que los estados de esta configuración en el espectro de baja energía del Fe se encuentran desplazados hacia abajo en esa cantidad y, por ejemplo, para el primer estado excitado experimental (el ^{5}F) se obtiene una energía VMC que prácticamente coincide con la del estado fundamental, mientras que experimentalmente se encuentra a 0.032 hartree.

El estudio llevado a cabo en este apartado es un intento de mejorar la descripción de algunos de los estados de baja energía del Fe y así reproducir adecuadamente su espectro. Para ello se ha tenido en cuenta la correlación no–dinámica debida a la cuasi–degeneración $4s$–$4p$, que está presente en la configuración fundamental $4s^23d^6$ y no en la $4s^13d^7$ [BGMS-2010]. Este tipo de correlación es difícil de describir con un factor Jastrow, siendo mucho más eficaz el trabajar con una función modelo, mezcla de la configuración $[Ar]4p^23d^6$ con la configuración dominante en el estado fundamental, para describir los estados que provengan de ella.

Para un estado dado, la función modelo, Φ, se determina mediante una aproximación multiconfiguracional, incluyendo todos los términos provenientes de las configuraciones $[Ar]4s^23d^6$ y

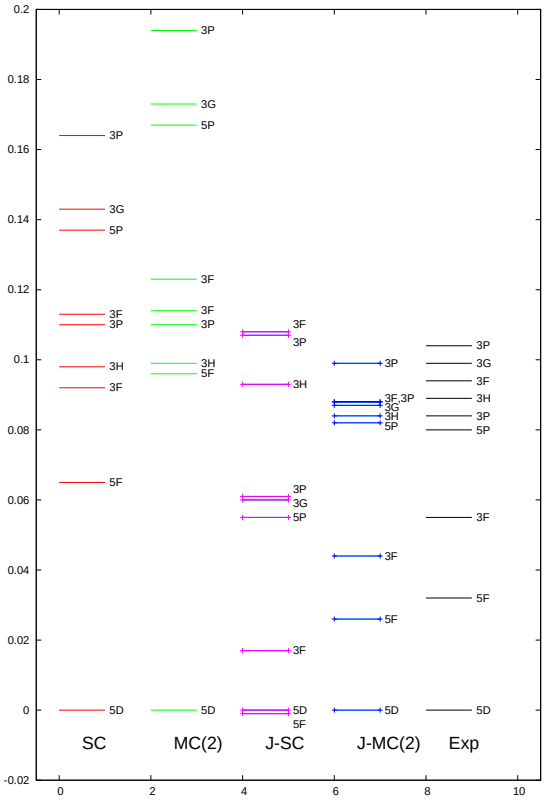

Figura 4.5: Espectro de excitación de baja energía para el átomo de hierro obtenido con distintas aproximaciones (ver Tabla 4.20).

$[Ar]4p^2 3d^6$ con los mismos valores de momento angular total y espín total a la del estado en cuestión y diagonalizando el hamiltoniano atómico en dicho subespacio, para así obtener las funciones monoparticulares y los pesos de cada término minimizando la energía del estado objeto de estudio. En este punto hay que comentar que la configuración $4p^2 3d^6$ suele aportar un número elevado de determinantes de Slater para describir un término dado, lo que ralentiza de forma notable el proceso de optimización.

El proceso de optimización de la función de onda correlacionada ya ha sido detallado en otros apartados, con la diferencia que en esta sección los coeficientes de mezcla de configuraciones se determinan a nivel POEP y no se modifican en el cálculo correlacionado: en unos casos no hemos encontrado mejora al modificarlos y, en otros, hemos visto que la estadística con la que hemos trabajado era insuficiente para buscar adecuadamente el mínimo de energía.

Los estados estudiados han sido los más bajos en energía para unos términos asociados a la configuración $4s^2 3d^6$, en concreto los estados $1\ ^5D$, $1\ ^3P$, $1\ ^3H$, $1\ ^3F$, 1^3G, $1\ ^1I$, $1\ ^3D$, $1\ ^1G$,

$1\ ^1D$, $1\ ^1S$, y $1\ ^1F$. En la Tabla 4.20 se muestran las energías de los diferentes estados, así como las energías de excitación, obtenidas en cálculos con y sin correlaciones, mono y multiconfiguracionales. Las energías de excitación se comparan con los resultados experimentales.
Los resultados muestran que las energías de excitación obtenidas con la aproximación monoconfiguracional no correlacionada, columna SC, sobrestiman a los valores experimentales. Al incluir los efectos de la cuasi–degeneración, columna MC(2), se produce un incremento similar de energía de ligadura para todos los términos de la configuración del estado fundamental de, aproximadamente, unos 0,03 hartree, de manera que las energías de excitación de estos estados respecto del fundamental no cambian pero sí que lo hacen las correspondientes a los estados de la configuración $[Ar]4sd^7$ que se incrementan justo en esta cantidad, empeorando la comparación con el experimento.

La inclusión de las correlaciones Jastrow es determinante para conseguir un ajuste a las energías de excitación experimentales debido a que en las dos aproximaciones consideradas se produce una reducción en la energía de excitación. Cuando no se incluye cuasi–degeneración, columna J-SC, las energías de excitación que se obtienen para los estados de la configuración fundamental son aceptables, pero no ocurre lo mismo para los estados provenientes de la configuración $4s^13d^7$ que se encuentran bastante por debajo de los experimentales. Finalmente, la inclusión simultánea de correlaciones dinámicas y la cuasi–degeneración, columna J-MC(2), incrementa la energía de ligadura de los términos de la configuración del estado fundamental respecto de los demás en una cantidad que oscila alrededor de 0.03 hartree, que permite lograr un mejor acuerdo con el espectro experimental. Así, tanto las correlaciones dinámicas como la cuasi–degeneración juegan un papel importante en la descripción del espectro de baja energía de este átomo.

La representación gráfica de estos resultados, Figura 4.5, permite apreciar mucho mejor lo expuesto. En ella se compara el espectro obtenido con cada una de las aproximaciones con el experimental.

4.3.3. Metales de transición 3d con Green's Function Monte Carlo

Como ya se ha comentado, la aplicación de técnicas Monte Carlo a sistemas atómicos medios y pesados en los que todos los electrones entran en la simulación ha sido escasa hasta la fecha, siendo mucho más frecuentes los cálculos usando pseudopotenciales. En particular, algunas especies atómicas tales como los átomos metálicos de transición en la capa $3d$, es decir, los átomos desde el escandio (Z=21) hasta el zinc (Z=30) presentan una estructura electrónica muy compleja, con muchos electrones localizados en pequeñas regiones del espacio, y una distribución de carga fuertemente inhomogénea inducida por la estructura de capas de la densidad electrónica. Estos

hechos, junto a las grandes fluctuaciones inducidas por los electrones del core, han limitado las aplicaciones de la técnicas Monte Carlo en estos átomos.

Es bien conocido que para estos sistemas, átomos en la capa $3d$, las correlaciones electrónicas juegan un papel fundamental en la descripción del estado fundamental y de sus primeros estados excitados, de forma que para poder describirlos razonablemente es necesario trabajar con bases muy grandes para poder incluir a un cierto nivel de precisión las correlaciones electrónicas [RaTr-1989, Mita-1994, OIMN-2001, CDHR-2005].

Una alternativa para mejorar la descripción de estos sistemas es el uso de vectores explícitamente correlacionadas como los descritos en este trabajo. En este este apartado se ha llevado a cabo un estudio de los metales de transición atómicos en la capa $3d$ utilizando funciones tipo Jastrow, optimizándolas con el VMC y, finalmente, con la función de onda óptima, se ha buscado la solución exacta mediante un Green's Function Monte Carlo (GFMC) [SBGM-2008a], explorando esta técnica como alternativa al Diffusión Monte Carlo. Esta técnica, aunque desarrollada casi simultáneamente al DMC, ha sido menos utilizada que ella, debido principalmente a la mayor complejidad que presenta su implementación en un algoritmo de cálculo. En este apartado comentamos también sus características y propiedades en relación a su aplicación a sistemas atómicos complejos. En concreto, hemos usado el GFMC [KLV-1974] con la aproximación de nodos fijos [MoSc-1986]. Las características del método han sido previamente descritas, y los resultados que se obtienen para fermiones en la aproximación de nodos fijos, son cotas superiores a la energía del estado fundamental.

Como punto de partida se ha utilizado un vector explícitamente correlacionado. El factor de correlación es el ya comentado a lo largo de este trabajo, y la función modelo ha sido construida con el método POEP en la aproximación monoconfiguracional para todos los átomos considerados. En la Tabla 4.21 se muestran los resultados GFMC para la energía del estado fundamental de los átomos Sc–Zn. Todos los cálculos han sido realizados con poblaciones de 500 walkers escogidos cada 20 bloques con 200 pasos por bloque, siendo el número de pasos internos alrededor de 500. También se muestran las correspondientes energías Hartree-Fock, así como la energía VMC obtenida a partir de estas funciones de onda prueba. En corchetes se muestra el porcentaje de energía de correlación para cada uno de los cálculos y átomo. Para calcular este porcentaje se han considerado como valores 'exactos' los dados por Clementi y colaboradores [ClHo-1995], aunque hay que mencionar que estos valores son sólo una estimación y su precisión no está bien establecida.

Tabla 4.21: Energías HF, VMC y GFMC del estado fundamental de los átomos Sc–Zn. En paréntesis se muestra el error estadístico en la última cifra, y en corchetes se representa el porcentaje de energía de correlación. La configuración del estado fundamental de los diferentes átomos es $[Ar]4s^2 3d^n$, excepto para Cr y Cu que es $[Ar]4s3d^k$, $k = 5, 10$, respectivamente.

átomo	E_{HF} [BBB-1993]	E_{VMC} [BGS-2006, BGS-2007]	E_{GFMC}
Sc [^{2}D]	-759.73572	-760.411(2)[77]	-760.522(8)[90]
Ti [^{3}F]	-848.40600	-849.115(3)[77]	-849.28(1)[95]
V [^{4}F]	-942.88434	-943.642(3)[78]	-943.81(2)[95]
Cr [^{7}S]	-1043.3564	-1044.190(3)[86]	-1044.30(1)[97]
Mn [^{6}S]	-1149.8663	-1150.737(3)[82]	-1150.88(1)[95]
Fe [^{5}D]	-1262.4437	-1263.376(2)[79]	-1263.56(2)[94]
Co [^{4}F]	-1381.4146	-1382.426(3)[77]	-1382.61(2)[91]
Ni [^{3}F]	-1506.8709	-1507.981(4)[77]	-1508.17(2)[90]
Cu [^{2}S]	-1638.9637	-1640.231(3)[79]	-1640.44(2)[92]
Zn [^{1}S]	-1777.8481	-1779.119(2)[73]	-1779.34(2)[86]

Antes de analizar de forma detallada la Tabla 4.21 hay que destacar que existen pocos resultado en la literatura para los metales de transición 3d obtenidos con Monte Carlo Cuántico. Uno de los pocos cálculos ha sido realizado para el estado fundamental del Cu [CDHR-2005] donde se obtiene un valor para la energía de $-1640{,}411(5)$ a.u., que prácticamente coincide por el obtenido por nosotros con GFMC.

Las energías que se logran para todos los átomos de la capa $3d$ con el GFMC son excelentes, recuperando en todos los casos una energía de correlación por encima del 90 %, sólo en el caso del Zn este porcentaje es del 86 %. En todos los casos se mejora en más de un diez por ciento la energía de correlación recuperada respecto de la aproximación variacional que proporciona el vector de referencia. Las energía GFMC son similares a los obtenidos para átomos más ligeros partiendo de funciones de onda prueba con la misma estructura [SLSM-1992, LuAn-1996, LRV-1997, BTLN-2007].

Un aspecto importante es que para Cr y Cu se ha obtenido un porcentaje de energía de correlación apreciablemente mayor que el obtenido para sus vecinos, especialmente para Cu. Esto puede ser debido a los efectos de cuasi–degeneración entre los que hay que destacar el originado al promocionar un par de electrones desde la capa 4s a la 4p. Este efecto no–dinámico de correlación no está adecuadamente descrito por el factor Jastrow, como ya hemos comentado en otras ocasiones, y no aparecería para los átomos Cr y Cu para los que la configuración electrónica en el estado fundamental presenta un solo electrón en la capa $4s$. Así, para estos átomos, es de esperar que la superficie nodal proporcionada por la función de onda monoconfiguracional sea una mejor aproximación a la exacta que la proporcionada para el resto de los átomos, para los que la mezcla de configuraciones es más importante. Como ya se ha visto en el caso del hierro, la

consideración de la cuasi–degeneración en las funciones explícitamente correlacionadas mejora los resultados a nivel VMC. Es de esperar también una mejora a nivel GFMC o DMC debido a la naturaleza variacional de la aproximación de nodos fijos.

En la Figura 4.6 se ha representado el valor absoluto de la energía de correlación obtenida con el cálculo GFMC comparándola con el correspondiente resultado obtenido con VMC. Se comprueba que la energía de correlación recuperada aumenta suavemente con el número atómico en cualquiera de los dos cálculos, con una diferencia entre las energías de ambos cálculos que es casi constante.

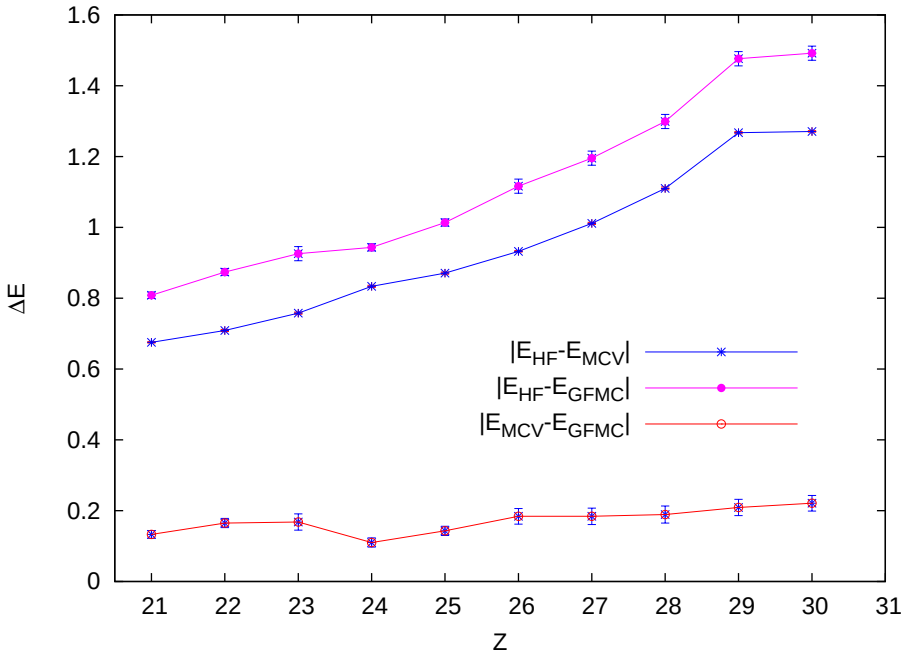

Figura 4.6: Energía de correlación obtenida en los cálculos GFMC y VMC. La diferencia entre los resultados de ambos cálculos se muestra en la parte de abajo de la figura.

Term	SC		MC2		J-SC		J-MC2		Exp.
Estado	E	E_{exc}	E	E_{exc}	E	E_{exc}	E	E_{exc}	
$1\ ^5D$	-1262.43632	0.0	-1262.46676	0.0	-1263.3757(19)	0.0	-1263.4031(18)	0.0	0.0
$1\ ^5F$	-1262.37090	0.65		0.96	-1263.3771(17)	-0.001(3)		0.026(3)	0.032
$1\ ^3F$	-1262.34375	0.092		0.123	-1263.3590(28)	0.017(3)		0.044(3)	0.055
$1\ ^5P$	-1262.29964	0.137		0.167	-1263.3205(37)	0.055(4)		0.082(4)	0.080
$1\ ^3P$	-1262.32659	0.110	-1262.35624	0.110	-1263.2682(45)	0.107(5)	-1263.304(4)	0.099(4)	0.084
$1\ ^3H$	-1262.33781	0.098	-1262.36726	0.099	-1263.2826(43)	0.093(5)	-1263.318(3)	0.084(3)	0.089
$1\ ^3F$	-1262.32314	0.113	-1262.35280	0.114	-1263.2673(35)	0.108(4)	-1263.315(3)	0.088(4)	0.094
$1\ ^3G$	-1262.29345	0.143		0.173	-1263.315(4)	0.060(4)		0.087(4)	0.099
$1\ ^3P$	-1262.27221	0.164		0.194	-1263.314(3)	0.061(4)		0.088(4)	0.104
$1\ ^3G$	-1262.31137	0.125	-1262.34116	0.126	-1263.251(4)	0.124(4)	-1263.292(3)	0.110(4)	0.108
$2\ ^3P$	-1262.26936	0.168		0.198	-1263.292(3)	0.080(4)		0.107(4)	0.111
$1\ ^1G$	-1262.27927	0.157		0.187	-1263.298(5)	0.077(4)		0.105(5)	0.112
$1\ ^3H$	-1262.26960	0.167		0.197	-1263.293(3)	0.083(4)		0.110(4)	0.119
$1\ ^3D$	-1262.26143	0.175		0.205	-1263.278(4)	0.097(4)		0.124(4)	0.119
$1\ ^1P$	-1262.25538	0.181		0.211	-1263.279(3)	0.096(4)		0.123(4)	0.125
$1\ ^1D$	-1262.24719	0.189		0.219	-1263.278(3)	0.097(4)		0.124(4)	0.130
$1\ ^1H$	-1262.25538	0.181		0.211	-1263.283(3)	0.092(4)		0.119(4)	0.131
$1\ ^1I$	-1262.28859	0.148	-1262.31823	0.148	-1263.237(3)	0.138(4)	-1263.267(4)	0.136(4)	0.134
$1\ ^3D$	-1262.27470	0.162	-1262.30409	0.163	-1263.230(3)	0.145(4)	-1263.258(4)	0.144(4)	0.135
$1\ ^1G$	-1262.28072	0.156	-1262.31026	0.156	-1263.230(4)	0.136(4)	-1263.267(3)	0.136(4)	0.136
$1\ ^1D$	-1262.24122	0.195	-1262.27071	0.196	-1263.197(5)	0.178(5)	-1263.241(4)	0.162(4)	0.158
$2\ ^3F$	-1262.19790	0.240		0.270	-1263.2216(28)	0.154(4)		0.181(3)	0.168
$1\ ^1S$	-1262.25473	0.182	-1262.28432	0.182	-1263.203(4)	0.173(4)	-1263.241(3)	0.162(4)	
$1\ ^1F$	-1262.20973	0.227	-1262.23953	0.227	-1263.160(4)	0.215(4)	-1263.208(4)	0.194(4)	

Tabla 4.20: Energía total de los términos de la configuración del estado fundamental $[Ar]4s^2 3d^6$ calculadas con vectores que incluyen cuasi–degeneración $4s^2$-$4p^2$ sin incluir correlaciones $MC2$ e incluyendo correlaciones $J-MC2$. Se muestran también los resultados cuando no se incluye cuasi–degeneración, sin correlaciones, SC, y con ellas, $J-SC$, así como las energías de los términos de la configuración $[Ar]4s3d^7$ tomados de [BGS-2006]. Las energías de excitación se comparan con las experimentales [NIST].

Capítulo 5

Conclusiones.

El trabajo desarrollado se enmarca en el estudio de la estructura atómica a partir de diferentes aproximaciones. Las más simples se construyen dentro de la aproximación de partícula independiente, basada en el modelo de potencial efectivo óptimo, OEP, que permite construir vectores estado para cualquier estado atómico de forma directa y sistemática, tanto en un contexto no relativista como relativista. Otras aproximaciones, enmarcadas dentro del denominado método Monte Carlo Cuántico, QMC, permiten la inclusión de las correlaciones de forma explícita, calculando con técnicas estadísticas tipo Monte Carlo. Los resultados obtenidos y las conclusiones a las que ha dado lugar el presente trabajo son las siguientes:

1. Se ha desarrollado la denominada aproximación NPOEP monoconfiguracional que, por una parte, ha permitido comprender algunos aspectos no perfectamente determinados en modelos previos como el POEP y, por otra, permite ser generalizada para incluir, en primer lugar, mezcla de configuraciones y, posteriormente, los efectos de la relatividad tanto a nivel mococonfiguracional como multiconfiguracional.

2. La aplicación sistemática al estudio del estado fundamental de átomos e iones permite concluir que es una alternativa precisa y relativamente simple, especialmente en el caso multiconfiguracional, a los métodos basados en la aproximación Hartree–Fock, mono y multiconfiguracional.

3. Al igual que los métodos multiconfiguracionales basados en el Hartree–Fock, la aproximación NPOEP multiconfiguracional presenta el problema de su lenta convergencia, lo que restringe su aplicabilidad a átomos ligeros o medios, aunque permite obtener de forma simple, para todo tipo de átomos, funciones de onda de estados en los que las denominadas correlaciones no dinámicas juegan un papel importante, sirviendo pues de apoyo en la construcción de vectores estado en los que diferentes tipos de correlaciones se introducen de

forma distinta.

4. Se han introducido las correcciones debido a los efectos relativistas en forma perturbativa, trabajando sobre los vectores no relativistas mono y multiconfiguracionales. En este contexto se ha observado la falta de acoplamiento entre relatividad y correlaciones electrónicas, así como las limitaciones que presentan algunos de los términos en el desarrollo perturbativo para ser aplicados de forma precisa a átomos pesados.

5. Se ha desarrollado la aproximación relativista que hemos denominado RNPOEP, paralela a la Dirac–Hartee–Fock en su construcción, y que permite incluir de forma variacional los efectos relativistas. Se ha desarrollado la aproximación multiconfiguracional que, al igual que la correspondiente no relativista, presenta como una de sus principales ventajas la sencillez en su construcción.

6. Dado el carácter general de estas aproximaciones se ha valorado la eficacia de las mismas para describir los estados estacionarios de cualquier átomo, prestando especial atención a su estado fundamental, el de sus cationes y aniones. Se han determinado el potencial de ionización y la afinidad electrónica de los átomos utilizando la comparación con los valores experimentales como test básico del estudio realizado. Se han analizado, también, sus prestaciones para determinar el espectro de baja energía de algunos átomos, así como el espectro de rayos X.

Se ha explorado la aproximación con vectores explícitamente correlacionados dada la dificultad, que ya se presenta para átomos con un número relativamente bajo de electrones, de lograr convergencia con la aproximación multiconfiguracional. El objetivo es alcanzar resultados próximos a los exactos para cualquier estado estacionario atómico, con una precisión suficiente que permita determinar diferencias de energía (potencial de ionización, afinidad electrónica y energías de excitación) que no estén afectadas por limitaciones de la aproximación o, al menos, que minimicen la incertidumbre que ésta genera.

Los vectores explícitamente correlacionados permiten, en su versión más sencilla para átomos ligeros y medios, recuperar más del 80 % de la energía de correlación en un cálculo Monte Carlo Variacional. Se ha mejorado la descripción de la función modelo incluyendo una mezcla de configuraciones que tenga en cuenta las denominadas correlaciones no dinámicas, cuyo efecto es difícil de reproducir a través del factor de correlación. Finalmente, se han utilizando estos vectores como guía para construir los 'vectores exactos' mediante DMC y GFMC. Los principales resultados obtenidos son:

1. Se ha trabajado detalladamente sobre el estado fundamental de los átomos desde el litio hasta el argon, de sus cationes y de sus aniones utilizando como vectores base los obtenidos

en una aproximación monoconfiguracional POEP. Los resultados DMC obtenidos a partir de estos vectores permiten recuperar entre el 90 y el 95 % de la energía de correlación, independientemente de si es átomo neutro, catión o anión. Los peores resultados se obtienen cuando la cuasi–degeneración entre los estados ns y np es importante.

2. Se ha mostrado la importancia de tener en cuenta explícitamente la cuasi–degeneración sp en los vectores modelo para lograr una descripción óptima de los vectores estado, así como para obtener resultados para el potencial de ionización y la afinidad electrónica que comparen bien con los valores experimentales, independientemente del átomo considerado. Esta mejora de la función modelo es fundamental tanto en la aproximación variacional como en su utilización como vector de referencia en el DMC. En nuestro estudio se ha mostrado la importancia que en ciertos átomos tienen algunas configuraciones que incluyen los orbitales $3d$, pudiéndose hablar de cuasi–degeneración spd. Los resultados DMC para las energías totales de estos átomos, sus cationes y aniones, con estos vectores recupera más del 95 % de la energía de correlación y están entre los mejores obtenidos con este tipo de técnicas.

3. Se ha explorado la eficacia de los vectores correlacionados para describir el espectro de excitación de un elemento de los metales de transición como es el átomo de hierro. Se ha comprobado que en este sistema, con los medios de cálculo disponibles, se pueden lograr precisiones del orden del milihartree en las energías de excitación. Con esta precisión se ha podido comprobar la importancia de la cuasi–degeneración junto con las correlaciones para ajustar el espectro de baja energía generado a partir de las dos configuraciones menos energéticas del átomo.

4. La aplicabilidad de los métodos DMC y GFMC a átomos pesados ha sido analizada de forma preliminar en este trabajo. Se ha presentado en este sentido un estudio sistemático del estado fundamental de los elementos de transición en la capa $3d$, partiendo de vectores explícitamente correlacionados que recuperan un porcentaje de energía de correlación entre el 77 y el 86 %. Tomando estos vectores como guía, la aproximación GFMC recupera un porcentaje de energía de correlación por encima del 90 %. Es de destacar la complejidad técnica del GFMC en comparación con el DMC, así como el hecho de que los tiempos de cálculo para obtener una precisión dada son muy similares en ambos métodos. Esto hace que actualmente no se pueda considerar al GFMC como una alternativa al DMC.

En cuanto a las perspectivas y el desarrollo del presente trabajo nos plateamos abordar los siguientes puntos:

1. Aplicar las herramientas desarrolladas al estudio de espectroscopía atómica prestando especial atención a las posibilidades que en la aproximación de estados excitados tienen

las funciones explícitamente correlacionadas y la extensión del Diffusion Monte Carlo a estos estados.

2. Extender la metodología desarrollada al estudio de otros sistemas ligados, en concreto a cálculos de estructura molecular, para lo que hay que adaptar la aproximación de Potencial Efectivo óptimo al caso de un potencial multicentro en el que se pierde la simetría esférica. Se pretende estudiar la importancia de las correlaciones, introducidas mediante desarrollos multiconfiguracionales y usando factores de correlación, en propiedades tales como distancias y ángulos de enlace y energías de disociación. Dentro de esta línea también se plantea la inclusión de los efectos relativistas siguiendo el mismo esquema que en el caso atómico.

3. Generalizar las técnicas desarrolladas para estudiar los estados del continuo. Así, por ejemplo, el cálculo de secciones eficaces de colisión de fotones, electrones o positrones con átomos o el cálculo de intensidades de oscilador se puede llevar a cabo partiendo de funciones de onda como las obtenidas en la aproximación POEP o RNPOEP. El desarrollo de estas aplicaciones permitirá valorar los efectos relativistas y el papel de las correlaciones sobre estas cantidades, así como de otros parámetros relevantes.

4. Extender la aproximación con vectores explícitamente correlacionados a vectores modelo relativistas obtenidos con la aproximación RNPOEP.

Apéndice A

Aproximación relativista de la dinámica del átomo

A.1. Hamiltoniano relativista para el átomo

En principio, para conseguir un descripción relativista del átomo es necesario combinar adecuadamente los efectos de característicos de un sistema de muchos cuerpos con los de la electrodinámica cuántica derivados de la interacción de pares de partículas, de manera que se puedan incluir todos los efectos de forma ordenada [LPS-1995]. Para llegar al hamiltoniano de Dirac-Breit, punto de partida de la aproximación que se propone, se consideran sólo los primeros términos del hamiltoniano relativista total, esto es, el hamiltoniano relativista asociado a un conjunto de electrones sometidos al campo electrostático del núcleo, en la aproximación de masa nuclear infinita, e incluyendo sólo potenciales interelectrónicos efectivos a dos cuerpos. En esta aproximación el hamiltoniano se escribe como

$$H = \sum_{\mu} h_D(\mu) + \sum_{\mu \neq \nu} V_{\mu\nu}, \tag{A.1}$$

siendo $V_{\mu\nu}$ el potencial efectivo a dos electrones, que se puede construir utilizando la electrodinámica cuántica. Este potencial, en la aproximación de intercambio de un sólo fotón, es gauge dependiente y, en el gauge de Coulomb, se puede escribir como [LiMa-1989]

$$\begin{aligned} V_{\mu,\nu} &= \frac{1}{r_{\mu\nu}} - \frac{\vec{\alpha}_\mu \cdot \vec{\alpha}_\nu}{r_{\mu\nu}} - \frac{\vec{\alpha}_\mu \cdot \vec{\alpha}_\nu}{r_{\mu\nu}} \left(\cos(\frac{\omega_{\mu\nu} r_{\mu\nu}}{c}) - 1 \right) \\ &\quad + c^2 (\vec{\alpha}_\mu \cdot \vec{\nabla}_\mu)(\vec{\alpha}_\nu \cdot \vec{\nabla}_\nu) \frac{\cos(\frac{\omega_{\mu\nu} r_{\mu\nu}}{c}) - 1}{\omega_{\mu\nu}^2 r_{\mu\nu}}, \end{aligned} \tag{A.2}$$

siendo $r_{\mu\nu} = |\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|$ la distancia interelectrónica. La energía del fotón intercambiado entre los dos electrones se ha representado por $\omega_{\mu\nu}$, $c = 1/\alpha$ es la velocidad de la luz en unidades atómicas,

$\alpha = 1/137{,}0359895(61)$ y las cantidades $\vec{\alpha}_\mu$ son las matrices de Dirac. El primer sumando es la interacción coulombiana, el segundo la interacción magnética (Gaunt interaction), y los dos últimos sumandos proceden del operador de retardo. En el último sumando, el operador gradiente actúa sólo sobre $r_{\mu\nu}$ y no sobre el vector estado sobre el que actúa el hamiltoniano.
La denominada interacción de Breit, que coincide con la aproximación de Breit, se obtiene del desarrollo en serie en potencias de $\omega_{\mu\nu} r_{\mu\nu}/c$ ($<< 1$) de los dos últimos sumandos de la ecuación (A.2). De esta forma se incluye la contribución de retardo hasta orden $1/c^2$. La interacción de Breit es, por tanto, la suma de la interacción magnética y de los términos de retardo hasta orden $1/c^2$. Explícitamente

$$B^R(\mu,\nu) = -\frac{\vec{\alpha}_\mu \cdot \vec{\alpha}_\nu}{2r_{\mu\nu}} - \frac{(\vec{\alpha}_\mu \cdot \vec{r}_{\mu\nu})(\vec{\alpha}_\nu \cdot \vec{r}_{\mu\nu})}{2r^3_{\mu\nu}} \tag{A.3}$$

En los cálculos de muchos cuerpos la interacción electrón-electrón se entiende como suma del término de Coulomb y de la interacción de Breit. Los demás términos no considerados se incluyen perturbativamente cuando se considere necesario.
Lo último que queda para fijar todos los elementos que aparecen en el hamiltoniano relativista, ecuación (A.1), es el hamiltoniano de Dirac, $h_D(\mu)$, que en unidades atómicas viene dado por

$$h_D(\mu) = c\vec{\alpha}_\mu \cdot \vec{p}_\mu + c^2\beta_\mu + V_{ncl}(r), \tag{A.4}$$

donde, $V_{ncl}(r)$, es el potencial electrostático creado por el núcleo bien en aproximación puntual o de núcleo finito. Las matrices de Dirac, β y $\vec{\alpha}$, son

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}; \qquad \vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}. \tag{A.5}$$

Siendo I la matriz unidad de dimensión dos y $\vec{\sigma}$ es un vector cuyas componentes son las matrices de Pauli.
Con todo esto, en la aproximación de intercambio de un fotón de baja energía, el hamiltoniano relativista con que se aproxima el movimiento de los N-electrones en un átomo o ion con carga nuclear Z es

$$H = \sum_\mu h_D(\mu) + \frac{1}{2}\sum_{\mu\neq\nu}[\frac{1}{r_{\mu\nu}} + B^R(\mu,\nu)]. \tag{A.6}$$

A.1.1. Aproximación relativista de partícula independiente.

Al igual que en el caso no relativista, el objetivo es describir de forma aproximada los estados propios del hamiltoniano (A.6) mediante una aproximación de partícula independiente. Las hipótesis son las mismas que en el caso no relativista, la diferencia fundamental está en que los estados antisimétricos deben ser construidos a partir de espinores que representan el movimiento relativista de una partícula aislada o sometida a la acción de un capo externo. El representante de un espinor en coordenadas, admitiendo simetría esférica en el potencial medio que siente la partícula, puede escribirse como [Mess-1958, BeSa-1977]

$$\langle \vec{q} \mid n\ell jm \rangle \quad = \quad \begin{pmatrix} f_{n\ell j}(r)\mathcal{Y}_{\ell jm}(\hat{q}) \\ ig_{n\ell j}(r)\mathcal{Y}_{\ell' jm}(\hat{q}) \end{pmatrix}, \tag{A.7}$$

donde $\ell' = \ell + 1$ si $\ell < j$ y $\ell' = \ell - 1$ si $\ell > j$. Con $\vec{q}$ se representan todas las coordenadas espaciales y de espín de la partícula. Las cantidades $\mathcal{Y}_{\ell jm}(\hat{q})$ son los denominados armónicos esféricos generalizados, es decir, los representantes de los vectores

$$\mid \ell sjm \rangle \quad = \quad \sum_{m_l, m_s} \langle \ell m_\ell s m_s \mid jm \rangle \mid \ell m_\ell \rangle \mid s m_s \rangle. \tag{A.8}$$

Los espinores de la ecuación (A.7) tienen cuatro componentes correspondientes a los dos posibles valores de la tercera componente de espín para cada una de las que se han especificado. Además, un determinado conjunto de valores de $n\ell jm$, especifica unívocamente un vector propio $\mid \psi \rangle$ de la ecuación A.6.

Con los espinores se pueden construir estados atómicos al igual que se hace con los vectores monoparticulares en la aproximación no relativista, antisimétricos y, si se desea, con paridad y momento angular total bien definido. Con estos espinores de A-partículas se puede calcular el valor esperado del hamiltoniano atómico relativista, ecuación (A.6). La mejor solución de partícula independiente se logra tomando variaciones sobre los espinores monoparticulares, es decir, sobre sus partes radiales $f(r)$ y $g(r)$. De esta forma se llega a las ecuaciones de Dirac-Hartree-Fock, si no se incluye el término de Breit en el hamiltoniano atómico relativista, o a las ecuaciones de Dirac-Breit-Hartree-Fock si se incluye dicho sumando. En la solución práctica se puede optar por un tratamiento numérico de las ecuaciones integro-diferenciales [Desc-1973, Gran-1994, RISPP-2004] o bien por parametrizar las formas radiales siguiendo una aproximación paralela a la de Roothaan-Hartree-Fock no-relativista [Kim-1967, MPC-1991].

Aunque el problema técnico es similar al que se plantea en el caso no-relativista, aparece una nueva dificultad originada en el hecho de que el hamiltoniano atómico relativista no está acotado inferiormente. Efectivamente, el hamiltoniano relativista tiene infinitos estados ligados con

energía de ligadura por debajo del estado fundamental atómico correspondiente a estados en los que se ha creado uno o más pares electrón-positrón. Los estados atómicos aparecen como estados excitados metaestables, puntos silla en el espacio de energía, y fijarlos exige controlar adecuadamente el peso de la componente pequeña de los espinores que es la que determina el peso de 'positrones' presente en el estado atómico. Un criterio que permite permanecer en el proceso de minimización en la región de energía asociada al estado que se considera es exigir que la solución verifique el teorema del virial cuántico [RoWe-1952, Kim-1967] que establece para el caso de un potencial coulombiano

$$\frac{< T >}{< V >} = \frac{< \sum_{\mu}^{N} \vec{\alpha}_{\mu} \cdot \vec{p}_{\mu} c >}{< -\sum_{\mu}^{N} r_{\mu}^{-1} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^{N} r_{\mu\nu}^{-1} >} = -1 \tag{A.9}$$

donde '$< * >$' representa el valor esperado del correspondiente operador en el estado atómico relativista considerado. Cuando se utilizan formas parametrizadas para las funciones radiales también es esencial que la base utilizada para la componente grande y pequeña estén relacionadas mediante el conocido como 'balance cinemático' [MPC-1991]. Con estas condiciones adicionales se logran aproximaciones de partícula independiente para el átomo estables y compatibles con los resultados experimentales [Kim-1967, Desc-1973, RISPP-2004, DGJPP-1989].

Apéndice B

Método de Prolongación Analítica Sucesiva (MPAS)

La solución numérica de la ecuación diferencial asociada a la aproximación de potencial efectivo óptimo numérico-parametrizada no relativista, NPOEP, y la correspondiente versión relativista, RNPOEP, se lleva a cabo utilizando el MPAS. En este método, la solución de la ecuación diferencial se desarrolla en serie de potencias alrededor de un conjunto de puntos tabulares sobre la recta real. El radio de convergencia de estos desarrollos dependerá de la presencia de singularidades en el plano complejo. Si estas singularidades están fuera de la recta real, es posible, controlando la distancia entre los puntos de la recta real en torno a los cuales realizamos los desarrollos en serie, escribir las soluciones en términos de estos desarrollos. Esta estrategia proporciona excelentes resultados y basta para su aplicación con que la distancia máxima entre los puntos tabulares sea menor que la distancia de cualquiera de estos puntos tabulares a la singularidad más próxima. En este apéndice se resumen los elementos esenciales de la aproximación MPAS necesarios para cubrir este objetivo.

B.1. MPAS en el NPOEP

En la aproximación NPOEP el problema que se plantea es la solución de la ecuación de Schrödinger radial para una partícula sometida a la acción de un potencial esféricamente simétrico, $V(r)$. Concretamente la ecuación diferencial para la denominada función radial reducida ($u(r) = rR(r)$) es

$$\left[r^2\frac{d^2}{dr^2} - \ell(\ell+1) - 2r^2(V(r)-\epsilon)\right]u(r) \quad = \quad 0. \tag{B.1}$$

Si se admite que en torno a cualquier punto, $r = r_i$, el potencial $V(r)$ admite un desarrollo en serie de potencias del tipo

$$rV(r) \quad = \quad \sum_{m=0}^{\infty} V_m^{(i)}(r-r_i)^m, \tag{B.2}$$

las posibles soluciones de la ecuación diferencial pueden escribirse a su vez en forma de desarrollo en serie alrededor de $r = r_i$ en la forma

$$u(r) \quad = \quad r^{\gamma} \sum_{k=0}^{\infty} b_k^{(i)}(r-r_i)^k, \tag{B.3}$$

donde $\gamma = \ell + 1$ para las soluciones regulares. Si se introducen los desarrollos (B.2) y (B.3) en la ecuación diferencial y se tiene en cuenta que $\gamma = \ell + 1$, se obtiene la siguiente relación para los coeficientes del desarrollo de la función radial

$$\begin{aligned} & r_i^2(k+1)(k+2)b_{k+2}^{(i)} + 2r_i(k+1)(k+\ell+1)b_{k+1}^{(i)} \\ & + \left[k(2\ell+k+1) + 2r_i^2\ \epsilon\ \right] b_k^{(i)} - 2r_i \sum_{m=0}^{k} V_m^{(i)} b_{k-m}^{(i)} \\ & \qquad -2\sum_{m=0}^{k-1} V_m^{(i)} b_{k-1-m}^{(i)} + 4r_i\epsilon b_{k-1}^{(i)} + 2\epsilon b_{k-2}^{(i)} \quad = \quad 0. \end{aligned} \tag{B.4}$$

Esta relación de recurrencia permite construir la solución, conocidos los valores de los dos primeros coeficientes $b_0^{(i)}$ y $b_1^{(i)}$. Para $i = 0$ los valores de estos dos primeros coeficientes se fijan a partir de las dos condiciones de contorno que definen completamente las soluciones de una ecuación diferencial de segundo orden. Para los sucesivos puntos tabulares, $i = 1, 2, \ldots$, los valores de estos dos primeros coeficientes se obtienen a partir del desarrollo en el punto anterior. En $r = 0$ la relación de recurrencia que se obtiene a partir de la fórmula general (B.4) es

$$k(2\ell+k+1)b_k^{(0)} - 2\sum_{m=0}^{k-1} V_m^{(0)} b_{k-1-m}^{(0)} + 2\epsilon b_{k-2}^{(0)} \quad = \quad 0. \tag{B.5}$$

En la solución práctica, al tratarse de un problema de autovalores, el valor del coeficiente $b_0^{(0)}$ se puede tomar igual a la unidad. La normalización del vector estado fija el valor concreto que se utiliza para este coeficiente. Establecido el valor de este coeficiente y elegido un valor para la energía monoparticular ϵ, se puede construir una solución, fijados los puntos r_i en los que se realizarán los sucesivos desarrollos en serie. Las energías que corresponden a los distintos autovalores son aquellos valores para los la función resultante tienda a cero exponencialmente para valores de r asintóticos. La solución asintótica más general debe ser tal que a partir de cierto punto, $r = r_\infty$, se pueda escribir como

$$u(r) \quad = \quad r^{\ell+1}\left[C^{+}(\epsilon)e^{\beta r} + C^{-}(\epsilon)e^{-\beta r}\right] \tag{B.6}$$

con $\beta = \sqrt{|\epsilon|}$. Naturalmente si ϵ es un autovalor, el coeficiente $C^{+}(\epsilon)$ debe ser muy pequeño (cero realmente). Así el criterio para determinar los autovalores puede ser el siguiente: se elige un valor de ϵ, la función $u(r)$ se prolonga a partir de $r = 0$, donde se impone la correspondiente condición de contorno, apoyándose en los puntos tabulares elegidos hasta un punto $r = r_{\infty}$, a partir del cual se considere adecuada la forma asintótica de la solución. En este punto se determinan el valor de la función y de la derivada tanto de la función prolongada a partir de cero como de las correspondientes cantidades de la solución asintótica. Igualando los valores correspondientes se despeja el coeficiente C^{+}_{∞} que depende, obviamente, de ϵ. Se cambiará el valor de ϵ buscando anular dicho coeficiente, utilizando por ejemplo un método de interpolación.

Los distintos estados necesarios en cada cálculo concreto se determinan automáticamente controlando el número de ceros que deben tener las correspondientes partes radiales, dentro de la zona clásicamente permitida. El valor de los puntos r_{∞} en los que realizar la conexión para cada estado monoparticular se determinan también automáticamente. Para ello se analiza el valor de la función una vez se ha llegado a la zona clásicamente prohibida y se comprueba si dicha función cambia de signo o crece en valor absoluto, en lugar de decrecer monótonamente a cero. En cualquiera de estos casos se toma como valor asintótico el anterior en el que no se observen estos comportamientos. Como valor asintótico para calcular las integrales se toma el máximo de los valores correspondientes a los estados ocupados en el estado atómico que se considere.

B.1.1. Desarrollo en serie del potencial medio

Una condición esencial para poder utilizar el MPAS es que la función $r^2V(r)$, siendo $V(r)$ el potencial medio, se pueda desarrollar en serie en torno a cualquier punto de la semirrecta real positiva.

En el caso de la parametrización propuesta para el potencial medio, el producto $rV(r)$ es suma de productos de potencias de r por exponenciales y verifican por tanto esta propiedad. Así, es este caso concreto, basta con disponer del desarrollo en serie de la función $r^n e^{-\beta r}$ en torno a $r = r_0$, que es

$$r^n e^{-\beta r} \quad = \quad \sum_{m=0}^{\infty} d_m(n, \beta;\ r_0)(r - r_0)^m. \tag{B.7}$$

con

$$d_m(n, \beta;\ r_0) \quad = \quad \sum_{k=0}^{\text{mín}[m,n]} \begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix} \frac{(-\beta)^{m-k}}{(m-k)!r_0^{n-k}} \tag{B.8}$$

Por lo tanto, el desarrollo de $rV(r)$ para la parametrización que se utilizará como potencial medio óptimo, será

$$rV(r) = -\left\{ Z - N + 1 + (N-1)\sum_{m=0}^{\infty}(r-r_0)^m \left[\sum_{j=1}^{N_f} c_j d_m(n_j, \beta_j;\ r_0)\right]\right\}. \tag{B.9}$$

B.2. MPAS en la aproximación de campo medio relativista

En la aproximación relativista el MPAS se utiliza para determinar las funciones radiales asociadas a los espinores solución de la ecuación de Dirac para una partícula bajo del potencial medio óptimo. Las dos funciones radiales, $g_{n\ell j}(r)$ y $f_{n\ell j}(r)$, asociadas a un estado monoparticular concreto son soluciones del siguiente sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden

$$[r\partial_r + (1+\kappa)]\, f(r) = r[\alpha\ \epsilon\ - \alpha V_0(r) + \alpha^{-1}]g(r) \tag{B.10}$$

$$-[r\partial_r + (1-\kappa)]\, g(r) = r[\alpha\ \epsilon\ - \alpha V_0(r) - \alpha^{-1}]f(r) \tag{B.11}$$

donde se han eliminado los subíndices para simplificar la notación. Para que el espinor de Dirac esté normalizado las funciones deben cumplir

$$\int_0^{\infty} dr r^2[|f(r)|^2 + |g(r)|^2] = 1 \tag{B.12}$$

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales se definen las funciones

$$\chi_1(r) = rf(r); \qquad \chi_2(r) = rg(r), \tag{B.13}$$

que, llevadas sobre las ecuaciones (B.10) y (B.11), permiten escribir las ecuaciones diferenciales en la forma

$$[r\partial_r + \kappa]\, \chi_1(r) = r[\alpha\ \epsilon\ - \alpha V_0(r) + \alpha^{-1}]\chi_2(r) \tag{B.14}$$

$$-[r\partial_r - \kappa]\, \chi_2(r) = r[\alpha\ \epsilon\ - \alpha V_0(r) - \alpha^{-1}]\chi_1(r). \tag{B.15}$$

con

$$\kappa = \begin{cases} +\ell & \text{para } \ j = \ell - \frac{1}{2} \\ -(\ell+1) & \text{para } \ j = \ell + \frac{1}{2} \end{cases} \tag{B.16}$$

Se han utilizado unidades atómicas, $m = \hbar = e = 1$. La unidad de longitud es el radio de Bohr y la velocidad de la luz es $c = \alpha^{-1}$. La energía, ϵ , que incluye la masa en reposo del electrón, viene dada en hartree.

Para la aplicación del MPAS a este problema se desarrollan las funciones $\chi_1(r)$ y $\chi_2(r)$ alrededor de un punto cualquiera, r_j, de la semirrecta real positiva en la forma

$$\chi_1(r) = r^\gamma \sum_{n=0}^{\infty} b_n^{(j)} (r - r_j)^n \tag{B.17}$$

$$\chi_2(r) = r^\gamma \sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(j)} (r - r_j)^n \tag{B.18}$$

donde γ se determinará posteriormente. Se verifica que

$$r\partial_r \chi_1(r) = \sum_{n=0}^{\infty} [\gamma(r - r_j) + nr] r^\gamma (r - r_j)^{n-1} b_n^{(j)} \tag{B.19}$$

$$r\partial_r \chi_2(r) = \sum_{n=0}^{\infty} [\gamma(r - r_j) + nr] r^\gamma (r - r_j)^{n-1} c_n^{(j)} \tag{B.20}$$

Para el potencial medio $V_0(r)$ se utiliza la misma parametrización que en el caso no relativista, así que para el producto $rV_0(r)$ se utiliza el desarrollo en serie de potencias de la ecuación (B.9) dado por

$$rV_0(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(j)} (r - r_j)^n. \tag{B.21}$$

Sustituyendo en el sistema de ecuaciones acopladas se llega a las siguientes relaciones de recurrencia entre los coeficientes del desarrollo de las funciones radiales

$$(\gamma + \kappa + n) b_n^{(j)} + (n+1) r_j b_{n+1}^{(j)} - (\alpha\,\epsilon + \alpha^{-1})(c_{n-1}^{(j)} + r_j c_n^{(j)}) + \sum_{\ell=0}^{n} \alpha a_\ell^{(j)} c_{n-\ell}^{(j)} = 0 \tag{B.22}$$

$$(\gamma - \kappa + n) c_n^{(j)} + (n+1) r_j c_{n+1}^{(j)} + (\alpha\,\epsilon - \alpha^{-1})(b_{n-1}^{(j)} + r_j b_n^{(j)}) - \sum_{\ell=0}^{n} \alpha a_\ell^{(j)} b_{n-\ell}^{(j)} = 0. \tag{B.23}$$

Se puede despejar $b_{n+1}^{(j)}$ en la primera ecuación y $c_{n+1}^{(j)}$ en la segunda, obteniendo

$$b_{n+1}^{(j)} = \frac{(\alpha\,\epsilon + \alpha^{-1})(c_{n-1}^{(j)} + r_j c_n^{(j)}) - \sum_{\ell=0}^{n} \alpha a_\ell^{(j)} c_{n-\ell}^{(j)} - (\gamma + \kappa + n) b_n^{(j)}}{(n+1) r_j} \tag{B.24}$$

$$c_{n+1}^{(j)} = \frac{-(\alpha\,\epsilon - \alpha^{-1})(b_{n-1}^{(j)} + r_j b_n^{(j)}) + \sum_{\ell=0}^{n} \alpha a_\ell^{(j)} b_{n-\ell}^{(j)} - (\gamma - \kappa + n) c_n^{(j)}}{(n+1) r_j} \tag{B.25}$$

Con la condición $b_n^{(j)} = 0$ y $c_n^{(j)} = 0$ si $n < 0$. Estas ecuaciones permiten generar todos los coeficientes a partir de $b_0^{(j)}$ y $c_0^{(j)}$, que se obtienen imponiendo la continuidad del espinor en r_j, utilizando el desarrollo de las funciones radiales en torno a r_{j-1} para determinar el valor de $\chi_1(r_j)$ y $\chi_2(r_j)$.
Para $r_j = 0$ las relaciones de recurrencia (B.22) y (B.23) son

$$(\gamma + \kappa + n)b_n^{(0)} - (\alpha\ \epsilon\ + \alpha^{-1})c_{n-1}^{(0)} + \sum_{\ell=0}^{n} \alpha a_\ell^{(0)} c_{n-\ell}^{(0)} = 0 \tag{B.26}$$

$$(\gamma - \kappa + n)c_n^{(0)} + (\alpha\ \epsilon\ - \alpha^{-1})b_{n-1}^{(0)} - \sum_{\ell=0}^{n} \alpha a_\ell^{(0)} b_{n-\ell}^{(0)} = 0. \tag{B.27}$$

El valor de γ se obtiene haciendo $n = 0$ en las ecuaciones anteriores, obteniéndose el par de ecuaciones

$$(\gamma + \kappa)b_0^{(0)} + \alpha a_0^{(0)} c_0^{(0)} = 0 \tag{B.28}$$

$$(\gamma - \kappa)c_0^{(0)} - \alpha a_0^{(0)} b_0^{(0)} = 0. \tag{B.29}$$

que tendrá solución distinta de la trivial si

$$\gamma^2 = \kappa^2 - (a_0^{(0)}\alpha)^2. \tag{B.30}$$

esto es,

$$\gamma = \pm\sqrt{\kappa^2 - (a_0^{(0)}\alpha)^2}. \tag{B.31}$$

Esta relación proporciona los valores permitidos para el exponente γ.
Las soluciones regulares en el origen se obtienen con γ positivo y son las que permiten construir los estados ligados. Nótese que $|\kappa| \geq 1$ de manera que γ será real siempre que $a_0^{(0)}\alpha < 1$, esto ocurre en problemas atómicos siempre que la carga nuclear, coeficiente $a_0^{(0)}$, sea menor que 137 unidades.
Una vez establecido el valor de γ, las constantes $b_0^{(0)}$ y $c_0^{(0)}$ son proporcionales

$$c_0^{(0)} = -\frac{(\gamma + \kappa)}{a_0^{(0)}\alpha} b_0^{(0)}. \tag{B.32}$$

Conocidos estos primeros valores, las ecuaciones (B.26) y (B.27) permiten construir el resto de los coeficientes correspondientes al desarrollo en torno a $r_j = 0$. En este caso ambas ecuaciones dependen de $b_n^{(0)}$ y $c_n^{(0)}$, por lo que para su aplicación práctica es necesario despejar estos coeficientes. Las ecuaciones resultantes tras esta operación son

$$
\begin{aligned}
b_n^{(0)} &= \frac{\gamma-\kappa+n}{n(n+2\gamma)}\left[(\alpha\ \epsilon\ +\alpha^{-1})c_{n-1}^{(0)}-\sum_{\ell=1}^{n}\alpha a_\ell^{(0)}c_{n-\ell}^{(0)}\right] \\
&\quad +\frac{\alpha a_0^{(0)}}{n(n+2\gamma)}\left[(\alpha\ \epsilon\ -\alpha^{-1})b_{n-1}^{(0)}-\sum_{\ell=1}^{n}\alpha a_\ell^{(0)}b_{n-\ell}^{(0)}\right] \qquad \text{(B.33)} \\
c_n^{(0)} &= \frac{-1}{\gamma-\kappa+n}\left[(\alpha\ \epsilon\ -\alpha^{-1})b_{n-1}^{(0)}-\sum_{\ell=0}^{n}\alpha a_\ell^{(0)}b_{n-\ell}^{(0)}\right]. \qquad \text{(B.34)} \\
& \qquad \text{(B.35)}
\end{aligned}
$$

La conexión de los desarrollos en los puntos contiguos se hace a través de los valores de $b_0^{(j)}$ y $c_0^{(j)}$. Sus valores, una vez conocido el desarrollo en el punto tabular anterior, r_{j-1}, se determinan de forma directa como

$$
\begin{aligned}
b_0^{(j)} &= \sum_{n=0}^{\infty} b_n^{(j-1)}(r_j-r_{j-1})^n \qquad \text{(B.36)} \\
c_0^{(j)} &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(j-1)}(r_j-r_{j-1})^n. \qquad \text{(B.37)}
\end{aligned}
$$

La determinación de los autovalores se hará conectando con la solución asintótica adecuada. Las ecuaciones (B.10) y (B.11) cuando $r\to\infty$ se reducen a

$$
\begin{aligned}
\partial_r\chi_1(r)-[\alpha\ \epsilon\ +\alpha^{-1}]\chi_2(r) &= 0 \qquad \text{(B.38)} \\
\partial_r\chi_2(r)+[\alpha\ \epsilon\ -\alpha^{-1}]\chi_1(r) &= 0 \qquad \text{(B.39)}
\end{aligned}
$$

La solución más general para este sistema de ecuaciones es

$$
\begin{aligned}
\chi_1^{(\infty)}(r) &= C_1^+(\ \epsilon\ )e^{\beta r}+C_1^-(\ \epsilon\ )e^{-\beta r} \qquad \text{(B.40)} \\
\chi_2^{(\infty)}(r) &= C_2^+(\ \epsilon\ )e^{\beta r}+C_2^-(\ \epsilon\ )e^{-\beta r} \qquad \text{(B.41)}
\end{aligned}
$$

con $\beta=\sqrt{\alpha^{-2}-\alpha^2\ \epsilon^2}$.

Las soluciones $\chi_1(r)$ y $\chi_2(r)$ correspondientes a los autovalores deben de anularse en el infinito. Esto se logra exigiendo que los coeficientes $C_1^+(\ \epsilon\ )$ y $C_2^+(\ \epsilon\ )$ como funciones de $\ \epsilon\ $ se anulen. Supongamos que en un punto r_∞ se pueden considerar válidas las formas asintóticas. Entonces construimos las funciones $\chi_1(r)$ y $\chi_2(r)$ hasta este punto utilizando el MPAS y conectamos función y derivada con las formas asintóticas, esto es

$$\chi_1(r_\infty) = \chi_1^{(\infty)}(r_\infty) = C_1^+(\ \epsilon\ )e^{\beta r_\infty} + C_1^-(\ \epsilon\ )e^{-\beta r_\infty} \tag{B.42}$$

$$\chi_1'(r_\infty) = \chi_1^{(\infty)\,\prime}(r_\infty) = \beta C_1^+(\ \epsilon\ )e^{\beta r_\infty} - \beta C_1^-(\ \epsilon\ )e^{-\beta r_\infty} \tag{B.43}$$

$$\chi_2(r_\infty) = \chi_2^{(\infty)}(r_\infty) = C_2^+(\ \epsilon\ )e^{\beta r_\infty} + C_2^-(\ \epsilon\ )e^{-\beta r_\infty} \tag{B.44}$$

$$\chi_2'(r_\infty) = \chi_2^{(\infty)\,\prime}(r_\infty) = \beta C_2^+(\ \epsilon\ )e^{\beta r_\infty} - \beta C_2^-(\ \epsilon\ )e^{-\beta r_\infty} \tag{B.45}$$

Entonces, despejando $C_1^+(\ \epsilon\ )$ y $C_2^+(\ \epsilon\ )$, se obtiene

$$C_1^+(\ \epsilon\ ) = e^{-\beta r_\infty}[\chi_1(r_\infty) + \frac{1}{\beta}\chi_1'(r_\infty)] \tag{B.46}$$

$$C_2^+(\ \epsilon\ ) = e^{-\beta r_\infty}[\chi_2(r_\infty) + \frac{1}{\beta}\chi_2'(r_\infty)]. \tag{B.47}$$

En la práctica se exigirá que $|C_1^+(\ \epsilon\ )|^2 + |C_2^+(\ \epsilon\ )|^2$ como función de ϵ se anule.

Apéndice C

Elementos de matriz de las correcciones relativistas

El cálculo perturbativo de cualquier operador a uno o dos cuerpos, como son las correcciones al hamiltoniano no-relativista consideradas en este trabajo, en cualquier aproximación de partícula independiente, se escribe como suma de valores esperados a una y dos partículas, tras la reducción del valor esperado de los operadores simétricos a uno y dos cuerpos en el estado atómico considerado.

C.1. Elementos auxiliares en la base esférica.

Para llevar a cabo de forma eficiente el cálculo de valores esperados de los operadores, conviene recordar algunos resultados que permiten escribir los operadores en términos de armónicos esféricos, esto es, en términos de tensores esféricos en el espacio de una partícula. Los vectores espaciales más elementales en la base esférica son

$$\hat{e}_{\pm} = \frac{i}{\sqrt{2}}\hat{j} \mp \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{i}, \qquad \hat{e}_0 = \hat{k}. \tag{C.1}$$

El vector posición puede escribirse como, $\vec{r} = \sum_{\mu=0,\pm1} r_\mu \hat{e}_\mu$, siendo

$$\begin{aligned} r_{+1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy), & x &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(r_{+1}-r_{-1}), \\ r_0 &= z, & z &= r_0, \\ r_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x-iy), & y &= \frac{i}{\sqrt{2}}(r_{+1}+r_{-1}). \end{aligned} \tag{C.2}$$

El producto escalar de dos vectores espaciales en términos de las componentes en la base esférica es

$$\vec{a}\cdot\vec{b} \;=\; \sum_{\mu=0,\pm1} a^*_\mu b_\mu. \tag{C.3}$$

Por último, el producto triple de vectores en esta base esférica se puede escribir como

$$(\vec{r}\times\vec{p})\cdot\vec{s} \;=\; \sum_{\mu,\nu,\lambda=0,\pm1} i\epsilon_{\mu\nu\lambda} r_\mu p_\nu s_\lambda. \tag{C.4}$$

donde $\epsilon_{\mu\nu\lambda}$ es el tensor antisimétrico de Levi-Civita y $\epsilon_{+1,0,-1} = 1$.

C.1.1. Algunos resultados con armónicos esféricos.

En la reducción de los elementos de matriz de los operadores a uno y dos cuerpos que aparecen en el desarrollo del presente trabajo es necesario utilizar algunos resultados asociados con armónicos esféricos. Aunque son resultados conocidos [Edmo-1957] enumeramos algunos de los más relevantes para el trabajo.

1. En la reducción de muchos de los elementos de matriz han sido esenciales las fórmulas de acoplamiento de armónicos esféricos

$$Y_{\ell_1,m_1}(\hat{r})Y_{\ell_2,m_2}(\hat{r}) \;=\; \sum_{\ell=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \langle \ell, m_1+m_2 \mid Y_{\ell_1,m_1} \mid \ell_2, m_2\rangle Y_{\ell,m_1+m_2}(\hat{r}). \tag{C.5}$$

$$Y^*_{\ell_2,m_2}(\hat{r})Y^*_{\ell_1,m_1}(\hat{r}) \;=\; \sum_{\ell=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \langle \ell_2, m_2 \mid Y^*_{\ell_1,m_1} \mid \ell, m_1+m_2\rangle Y^*_{\ell,m_1+m_2}(\hat{r}). \tag{C.6}$$

   Relaciones en las que aparecen las integrales de tres armónicos esféricos, que puede calcularse analíticamente

$$\langle \ell_3, m_3 \mid Y_{\ell_1,m_1} \mid \ell_2, m_2\rangle \;=\; \sqrt{\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi(2\ell_3+1)}} \langle \ell_1 0 \ell_2 0 \mid \ell_3 0\rangle \langle \ell_1 m_1 \ell_2 m_2 \mid \ell_3 m_3\rangle \tag{C.7}$$

2. Armónicos esféricos generalizados. Los vectores tridimensionales en la base esférica constituyen un tensor esférico de orden uno. Para lograr fórmulas compactas conviene utilizar esta circunstancia y aprovechar el álgebra de los tensores esféricos para su reducción. Los tensores esféricos que resultan de acoplar el tensor de rango uno asociado a las coordenadas espaciales de una partícula con un armónico esférico, reciben una atención especial y se

conocen como armónicos esféricos generalizados. Se suelen escribir estos tensores esféricos como

$$\vec{T}_{JM,\ell}(\vec{r}) \;=\; \sum_{\mu} \langle \ell m_\ell 1\mu \mid JM\rangle Y_{\ell,m_\ell}(\hat{r})\hat{e}_\mu. \tag{C.8}$$

La relación con el vector espacial se hace notar indicando el carácter vectorial del tensor con la flecha usual.

3. Integrales con armónicos esféricos generalizados. La presencia de los armónicos esféricos generalizados como elementos del cálculo conlleva la aparición de integrales angulares con otros armónicos esféricos generalizados que finalmente pueden escribirse en términos de integrales de tres armónicos esféricos. Concretamente, en los elementos de matriz de los operadores que se estudian en el presente trabajo aparecen las siguientes integrales:

   a) Integral con un armónico esférico generalizado

$$\begin{aligned}\langle \ell_1 m_1 \mid Y_{\ell m} \mid \vec{T}_{\ell_2 m_2,\ell_2+a}\rangle \;=\; & \sum_{\nu} \langle \ell_2 + a m_2 - \nu 1\nu \mid \ell_2 m_2\rangle \\ & \langle \ell_1 m_1 \mid Y_{\ell m} \mid \ell_2 + a m_2 - \nu\rangle \hat{e}_\nu.\end{aligned} \tag{C.9}$$

   Otra posibilidad es

$$\begin{aligned}\langle \ell_1 m_1 \mid \vec{T}_{\ell m,\ell+a} \mid Y_{\ell_2 m_2}\rangle \;=\; & \sum_{\nu} \langle \ell + a m - \nu 1\nu \mid \ell m\rangle \\ & \langle \ell_1 m_1 \mid Y_{\ell+am-\nu} \mid \ell_2 m_2\rangle \hat{e}_\nu.\end{aligned} \tag{C.10}$$

   b) Integral con un producto escalar de dos armónicos esféricos generalizados, involucrando una integral final de cuatro armónicos esféricos

$$\begin{aligned}\langle \ell_1 m_1 \mid Y^*_{\ell m}\vec{T}_{\ell_2 m_2,\ell_2+a}\cdot \mid \vec{T}_{\ell_3 m_3,\ell_3+b}\rangle \;=\; & \sum_{\mu} (-1)^\mu \langle \ell_2 + a m_2 + \mu 1 - \mu \mid \ell_2 m_2\rangle \\ & \langle \ell_3 + b m_3 - \mu 1\mu \mid \ell_3 m_3\rangle \langle \ell_1 m_1 \mid Y^*_{\ell m} Y_{\ell_2+am_2+\mu} \mid \ell_3 + b m_3 - \mu\rangle.\end{aligned} \tag{C.11}$$

   c) Integral con un producto vectorial de dos armónicos esféricos generalizados, involucrando una integral final de cuatro armónicos esféricos

$$\begin{aligned}\langle \ell_1 m_1 \mid \vec{T}_{\ell_2 m_2,\ell_2+a}\times \mid \vec{T}_{\ell_3 m_3,\ell_3+b}\rangle \;=\; & \sum_{\mu\nu} \langle \ell_2 + a m_2 - \mu 1\mu \mid \ell_2 m_2\rangle \\ & \langle \ell_3 + b m_3 - \nu 1\nu \mid \ell_3 m_3\rangle \langle \ell_1 m_1 \mid Y_{\ell_2+am_2-\mu} \mid \ell_3 + b m_3 - \nu\rangle \hat{e}_\mu \times \hat{e}_\nu.\end{aligned} \tag{C.12}$$

4. Fórmula del gradiente. La denominada fórmula del gradiente permite escribir la acción del operador gradiente, que es un tensor esférico de rango unidad, sobre una función producto de un armónico esférico y una función radial como combinación lineal de tensores esféricos. Para llegar a esta fórmula se puede proceder como sigue

$$
\begin{aligned}
\vec{\nabla}\left[f(r)Y_{\ell m}(r)\right] &= \sum_{\mu=0,\pm1} \nabla_\mu \left[f(r)Y_{\ell m}(r)\right](-1)^\mu \hat{e}_{-\mu} \\
&= \sum_{\mu=0,\pm1}\sum_{k=\pm1} Q_r^{(\ell,\ k)}\left(f(r)\right) B_{k\ \mu}^{(\ell,\ m)}\ Y_{\ell+k,m+\mu}(\hat{r})(-1)^\mu \hat{e}_{-\mu} \\
&= \sum_{\mu=0,\pm1}\sum_{k=\pm1} Q_r^{(\ell,\ k)}\left(f(r)\right)(-1)^{\mu+\frac{1+k}{2}}\left(\frac{2\ell+k+1}{2(2\ell+1)}\right)^{\frac{1}{2}} \langle \ell+km+\mu 1-\mu \mid \ell m\rangle Y_{\ell+k,m+\mu}(\hat{r})(-1)^\mu \hat{e}_{-\mu} \\
&= \sum_{\mu=0,\pm1}\sum_{k=\pm1} Q_r^{(\ell,\ k)}\left(f(r)\right)(-1)^{\frac{1+k}{2}}\left(\frac{2\ell+k+1}{2(2\ell+1)}\right)^{\frac{1}{2}} \langle \ell+km-\mu 1\mu \mid \ell m\rangle Y_{\ell+k,m-\mu}(\hat{r})\hat{e}_{\mu} \\
&= \sum_{k=\pm1} Q_r^{(\ell,\ k)}\left(f(r)\right)(-1)^{\frac{1+k}{2}}\left(\frac{2\ell+k+1}{2(2\ell+1)}\right)^{\frac{1}{2}} \vec{T}_{\ell m,\ell+k}(\vec{r}) \qquad \text{(C.13)}
\end{aligned}
$$

donde

$$
Q_r^{(\ell,\ k)} = \left(\partial_r + (-1)^{\frac{k+1}{2}}\frac{2\ell-k+1}{2r}\right), \quad k=\pm1 \qquad \text{(C.14)}
$$

$$
B_{k\ \mu}^{(\ell,\ m)} = (-1)^{\mu+\frac{1+k}{2}}\left(\frac{2\ell+k+1}{2(2\ell+1)}\right)^{\frac{1}{2}} \langle \ell+km+\mu 1-\mu \mid \ell m\rangle \qquad \text{(C.15)}
$$

C.2. Desarrollo de funciones de r_{12} y sus derivadas en la base esférica.

En los cálculos de valores esperados, es esencial separar en los operadores a dos cuerpos la dependencia en la distancia relativa de las partículas, en forma de producto de funciones dependientes de las coordenadas de cada partícula por separado.

1. Desarrollo de la delta de Dirac vectorial en la base esférica

$$
\delta(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi r^2}\delta(r). \qquad \text{(C.16)}
$$

$$
\delta(\vec{r}_{12}) = \frac{1}{r_1 r_2}\delta(r_1-r_2)\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=\ell}^{-\ell} Y_{\ell m}^*(\hat{r}_1)Y_{\ell m}(\hat{r}_2). \qquad \text{(C.17)}
$$

2. Desarrollo de $f(r_{12}) = 1/r_{12}$ en la base esférica

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} h_\ell(r_>, r_<) \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=\ell}^{-\ell} Y^*_{\ell m}(\hat{r}_1) Y_{\ell m}(\hat{r}_2). \tag{C.18}$$

con

$$h_\ell(r_>, r_<) = \begin{cases} \frac{r_1^\ell}{r_2^{\ell+1}} & \text{si} \quad r_1 < r_2 \\ \frac{r_2^\ell}{r_1^{\ell+1}} & \text{si} \quad r_2 < r_1 \end{cases} \tag{C.19}$$

En el desarrollo posterior se necesitan las cantidades

$$\partial_{r_1} h_\ell(r_>, r_<) = h'_{\ell,1}(r_>, r_<) = \begin{cases} \frac{\ell r_1^{\ell-1}}{r_2^{\ell+1}} & \text{si} \quad r_1 < r_2 \\ -\frac{(\ell+1) r_2^\ell}{r_1^{\ell+2}} & \text{si} \quad r_1 >< r_2 \end{cases} \tag{C.20}$$

$$\partial_{r_2} h_\ell(r_>, r_<) = h'_{\ell,2}(r_>, r_<) = \begin{cases} -\frac{(\ell+1) r_1^\ell}{r_2^{\ell+2}} & \text{si} \quad r_2 > r_1 \\ \frac{\ell r_2^{\ell-1}}{r_1^{\ell+1}} & \text{si} \quad r_2 < r_1 \end{cases} \tag{C.21}$$

Además se necesita

$$\begin{aligned} \partial^2_{r_1,r_2} h_\ell(r_>, r_<) &= h''_{\ell,1,2}(r_>, r_<) = h''_{\ell,2,1}(r_>, r_<) \\ &= \begin{cases} -\frac{\ell(\ell+1) r_1^{\ell-1}}{r_2^{\ell+2}} & \text{si} \quad r_1 < r_2 \\ -\frac{\ell(\ell+1) r_2^{\ell-1}}{r_1^{\ell+2}} & \text{si} \quad r_1 > r_2 \end{cases} \end{aligned} \tag{C.22}$$

C.3. Elementos de matriz a uno y dos cuerpos de los operadores perturbativos.

El hamiltoniano es la suma de operadores a uno y dos cuerpos con estructuras diferentes. El valor esperado de cualquiera de estos sumandos se escribe como el valor esperado entre estados monoparticulares. En este apartado se muestran los operadores y los elementos de matriz en la forma más conveniente, haciendo uso de la posibilidad de desarrollar dichos operadores en términos de tensores esféricos a una partícula.

En acoplamiento LS los representantes de los vectores monoparticulares en acoplamiento LS se pueden escribir como

$$\langle q \mid \alpha \rangle \quad = \quad \mathcal{R}_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}) \xi_{m_s}. \tag{C.23}$$

donde $\alpha \equiv n\ell m m_s$ es el conjunto de número cuánticos que determinan completamente el estado monoparticular.

1. **Energía Cinética**. Es un operador a un cuerpo y los elementos de matriz básicos son

$$\langle \alpha_1 \mid \nabla^2 \mid \alpha_2 \rangle \quad = \quad \delta_{\ell_1 \ell_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{m_{s_1} m_{s_2}} \langle n_1 \ell_1 \mid \mathbf{T}_r^{(\ell_2)} \mid n_2 \ell_2 \rangle, \tag{C.24}$$

   con

$$\langle r \mid \mathbf{T}_r^{(\ell)} \mid n\ell \rangle \quad = \quad \left(\frac{1}{r^2} \partial_r r^2 \partial_r - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R_{n\ell}(r). \tag{C.25}$$

2. **Interacción electrostática con el núcleo**. Operador a un cuerpo con elementos de matriz básicos

$$\langle \alpha_1 \mid \frac{1}{r} \mid \alpha_2 \rangle \quad = \quad \delta_{\ell_1 \ell_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{m_{s_1} m_{s_2}} \langle n_1 \ell_1 \mid \frac{1}{r} \mid n_2 \ell_2 \rangle, \tag{C.26}$$

3. **Variación relativista de la masa**. Para este operador se tiene que

$$\langle \alpha_1 \mid \nabla^2 \nabla^2 \mid \alpha_2 \rangle \quad = \quad \delta_{\ell_1 \ell_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{m_{s_1} m_{s_2}} \langle n_1 \ell_1 \mid \mathbf{T}_r^{(\ell_1)} \mathbf{T}_r^{(\ell_2)} \mid n_2 \ell_2 \rangle, \tag{C.27}$$

   donde se ha hecho actuar el operador ∇^2 de la izquierda sobre el 'bra' y el de la derecha sobre el 'ket'.

4. **Interacción electrostática entre los electrones**. Es un operador a dos cuerpos cuyos elementos de matriz se pueden escribir como

$$\begin{aligned} \langle \alpha_1 \alpha_2 \mid \frac{1}{r_{12}} \mid \alpha_3 \alpha_4 \rangle \quad = \quad & \delta_{m_{s_1} m_{s_3}} \delta_{m_{s_2} m_{s_4}} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=\ell}^{-\ell} \langle \ell_1 m_1 \mid Y_{\ell m}^* \mid \ell_3 m_3 \rangle \\ & \langle \ell_2 m_2 \mid Y_{\ell m} \mid \ell_4 m_4 \rangle \langle n_1 \ell_1, n_2 \ell_2 \mid h_\ell(r_>, r_<) \mid n_3 \ell_3, n_4 \ell_4 \rangle. \end{aligned} \tag{C.28}$$

   Los elementos de matriz de los armónicos esféricos imponen restricciones sobre las terceras componentes. Concretamente, se debe cumplir que $m_1 + m_2 = m_3 + m_4$ y $m = m_3 - m_1 =$

$m_2 - m_4$. También imponen restricciones sobre el valor de ℓ: $|\ell_1 - \ell_3| \leq \ell \leq \ell_1 + \ell_3$ y $|\ell_2 - \ell_4| \leq \ell \leq \ell_2 + \ell_4$. Entonces, si llamamos l_{min}, l_{max} a los valores mínimo y máximo permitidos para ℓ, se puede escribir

$$\begin{aligned}\langle \alpha_1\alpha_2 \mid \frac{1}{r_{12}} \mid \alpha_3\alpha_4\rangle &= \delta_{m_{s_1}m_{s_3}}\delta_{m_{s_2}m_{s_4}} \\ &\sum_{\ell=\ell_{min}}^{\ell_{max}} \frac{4\pi}{2\ell+1}\langle \ell_1 m_1 \mid Y^*_{\ell m_3 - m_1} \mid \ell_3 m_3\rangle\langle \ell_2 m_2 \mid Y_{\ell m_2 - m_4} \mid \ell_4 m_4\rangle \\ &\qquad \langle n_1\ell_1, n_2\ell_2 \mid h_\ell(r_>, r_<) \mid n_3\ell_3, n_4\ell_4\rangle. \end{aligned} \tag{C.29}$$

5. **<u>Término de Darwin electrón-núcleo</u>**. Operador a un cuerpo con elementos de matriz

$$\langle \alpha_1 \mid \delta(\vec{r}) \mid \alpha_2\rangle = \frac{\delta_{\ell_1\ell_2}\delta_{m_{\ell_1}m_{\ell_2}}\delta_{m_{s_1}m_{s_2}}}{4\pi}\langle n_1\ell_1 \mid \frac{\delta(r)}{r^2} \mid n_2\ell_2\rangle. \tag{C.30}$$

6. **<u>Término de Darwin electrón-electrón</u>**. Es este caso se trata de un operador a dos cuerpos

$$\begin{aligned}\langle \alpha_1\alpha_2 \mid \delta(\vec{r}_{12}) \mid \alpha_3\alpha_4\rangle &= \delta_{m_{s_1}m_{s_3}}\delta_{m_{s_2}m_{s_4}} \\ &\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{\ell} \langle \ell_1 m_1 \mid Y^*_{\ell m} \mid \ell_3 m_3\rangle\langle \ell_2 m_2 \mid Y_{\ell m} \mid \ell_4 m_4\rangle \\ &\qquad \langle n_1\ell_1, n_2\ell_2 \mid \frac{\delta(r_1 - r_2)}{r_1 r_2} \mid n_3\ell_3, n_4\ell_4\rangle. \end{aligned} \tag{C.31}$$

7. **<u>Interacción órbita-órbita electrón-electrón</u>**. Este operador se puede escribir en la forma

$$\mathbf{O}(1,2) = \mathbf{O}_1(1,2) + \mathbf{O}_2(1,2), \tag{C.32}$$

con

$$\mathbf{O}_1(1,2) = \frac{\vec{\nabla}_1 \cdot \vec{\nabla}_2}{r_{12}} \tag{C.33}$$

$$\mathbf{O}_2(1,2) = \vec{\nabla}_1(r_{12}^2) \cdot \left[\vec{\nabla}_2\left(\frac{1}{r_{12}}\right) \cdot \vec{\nabla}_2\right]\vec{\nabla}_1. \tag{C.34}$$

El proceso de reducción es diferente para cada uno de ellos, aunque en ambos se utiliza la fórmula del gradiente.

Las integrales básicas asociadas al primer sumando se pueden escribir como

$$\begin{aligned}\langle\alpha_1\alpha_2 \mid \mathbf{O}_1(1,2) \mid \alpha_3\alpha_4\rangle &= \delta_{m_{s_1}m_{s_3}}\delta_{m_{s_2}m_{s_4}}\sum_{\ell=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2\ell+1}\sum_{m=\ell}^{-\ell}\sum_{a,b=\pm1} \\ &\langle\ell_1 m_1 \mid Y^*_{\ell m} \mid \vec{T}_{\ell_3 m_3,\ell_3+a}\rangle\cdot\langle\ell_2 m_2 \mid Y_{\ell m} \mid \vec{T}_{\ell_4 m_4,\ell_4+b}\rangle \\ &\langle n_1\ell_1, n_2\ell_2 \mid h_\ell(r_>,r_<)\mathbf{Q}^{(a)}_{\ell_3,1}\mathbf{Q}^{(b)}_{\ell_4,2} \mid n_3\ell_3, n_4\ell_4\rangle \qquad \text{(C.35)}\end{aligned}$$

siendo

$$\begin{aligned}Q^{(\nu)}_{\ell,1} &= (-1)^{\frac{\nu+1}{2}}\left(\frac{2\ell+\nu+1}{2(2\ell+1)}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\partial_{r_1}+(-1)^{\frac{\nu+1}{1}}\frac{2\ell-\nu+1}{2r_1}\right] \\ &= (-1)^{\frac{\nu+1}{2}}\left(\frac{2\ell+\nu+1}{2(2\ell+1)}\right)^{\frac{1}{2}} Q^{(\ell,\ \nu)}_{r_1} \qquad \text{(C.36)}\end{aligned}$$

donde las cantidades $Q^{(\ell,\ \nu)}_{r_1}, k=1,2$ han sido definidas en la fórmula del gradiente.

Para el segundo sumando es necesario tener en cuenta los siguientes resultados previos

$$\vec{\nabla}_1(r_{12}^2) = -8\pi\sum_{\ell=0,1}\frac{1}{\sqrt{2\ell+1}}t_\ell(r_1,r_2)\sum_{m=\ell}^{-\ell}Y^*_{\ell m}(\hat{r}_2)\vec{T}_{\ell m,1-\ell}(\hat{r}_1) \qquad \text{(C.37)}$$

con $t_0(r_1,r_2)=r_1$ y $t_1(r_1,r_2)=r_2$. Además se hace uso del siguiente desarrollo

$$\vec{\nabla}_2(\frac{1}{r_{12}}) = \sum_{\ell=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2\ell+1}\sum_{m=\ell}^{-\ell}Y^*_{\ell m}(\hat{r}_1)\sum_{a=\pm1}\mathbf{Q}^{(a)}_{\ell,2}[h^\ell(r_>,r_<)]\vec{T}_{\ell m,\ell+a}(\hat{r}_2). \qquad \text{(C.38)}$$

Con estos dos desarrollos previos las integrales básicas asociadas al segundo sumando se pueden escribir como

$$\begin{aligned}\langle\alpha_1\alpha_2 \mid \mathbf{O}_2(1,2) \mid \alpha_3\alpha_4\rangle &= -32\pi^2\delta_{m_{s_1}m_{s_3}}\delta_{m_{s_2}m_{s_4}}\sum_{a,b,c=\pm1}\sum_{\ell'=0,1}\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=\ell}^{-\ell}\sum_{m'=\ell'}^{-\ell'} \\ &\frac{1}{(2\ell+1)\sqrt{2\ell'+1}}\langle\ell_1 m_1 \mid Y^*_{\ell m}\vec{T}_{\ell' m',1-\ell'}\cdot \mid \vec{T}_{\ell_3 m_3,\ell_3+a}\rangle \\ &\langle\ell_2 m_2 \mid Y^*_{\ell' m'}\vec{T}_{\ell m,\ell+c}\cdot \mid \vec{T}_{\ell_4 m_4,\ell_4+b}\rangle\langle n_1\ell_1, n_2\ell_2 \mid \mathbf{Q}^{(a)}_{\ell_3,1}\mathbf{Q}^{(b)}_{\ell_4,2} \mid n_3\ell_3, n_4\ell_4\rangle. \qquad \text{(C.39)}\end{aligned}$$

8. **Interacción espín-espín (dipolo) electrón-electrón**. Operador a dos cuerpos

$$\mathbf{O}(1,2) \quad = \quad (\vec{s}_1 \cdot \vec{\nabla}_1)(\vec{s}_2 \cdot \vec{\nabla}_2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right). \tag{C.40}$$

en el que los gradientes sólo operan sobre la función $\frac{1}{r_{12}}$.

Los elementos de matriz elementales son

$$\begin{aligned}\langle \alpha_1\alpha_2 \mid \mathbf{O}_2(1,2) \mid \alpha_3\alpha_4\rangle \quad = \quad & \sum_{a,b\pm 1}\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=\ell}^{-\ell}\frac{4\pi}{2\ell+1} \\ & \langle \ell_1 m_1 \mid \vec{T}_{\ell m,\ell+a} \mid \ell_3 m_3\rangle \cdot \langle s m_{s_1} \mid \vec{s} \mid s m_{s_3}\rangle \\ & \langle \ell_2 m_2 \mid \vec{T}_{\ell m,\ell+b} \mid \ell_4 m_4\rangle \cdot \langle s m_{s_2} \mid \vec{s} \mid s m_{s_4}\rangle \\ & \langle n_1\ell_1, n_2\ell_2 \mid [\mathbf{Q}^{(a)}_{\ell,2}\mathbf{Q}^{(b)}_{\ell,1} h_\ell(r_>, r_<)] \mid n_3\ell_3, n_4\ell_4\rangle. \end{aligned} \tag{C.41}$$

9. **Interacción espín-órbita electrón-núcleo**. El operador a un cuerpo que se considera es

$$\mathbf{O}(1) \quad = \quad \frac{1}{r_1^3}(\vec{r}_1 \times \vec{p}_1)\cdot \vec{s}_1 = \frac{1}{r_1^3}\vec{\ell}_1 \cdot \vec{s}_1. \tag{C.42}$$

Para este operador los elementos de matriz elementales son

$$\begin{aligned}\langle \alpha_1 \mid \mathbf{O}(1) \mid \alpha_2\rangle \quad = \quad & \frac{1}{2}\int_0^\infty dr r^{-1}\mathcal{R}_{n_1\ell_1}\mathcal{R}_{n_2\ell_2}\left[-\delta_{l_1,l_2}\delta_{m_2,m_1}\delta_{m_{s_1},m_{s_2}}\left(-\frac{3}{4}-(l_2+1)l_2\right)+\right. \\ & \left.\sum_{j=l_1\pm\frac{1}{2}} j(j+1)\langle l_1 m_1 \frac{1}{2} m_{s_1} \mid j\ m_1+m_{s_1}\rangle\langle l_2 m_2 \frac{1}{2} m_{s_2} \mid j\ m_2+m_{s_2}\rangle \delta_{m_1+m_{s_1},m_2+m_{s_2}}\right] \end{aligned} \tag{C.43}$$

10. **Interacción espín-órbita electrón-electrón**. El operador que se considera es

$$\mathbf{O}(1,2) \quad = \quad \left[\vec{\nabla}_1\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\times\vec{\nabla}_1\right]\cdot(\vec{s}_1+2\vec{s}_2). \tag{C.44}$$

Los elementos de matriz elementales son,

$$\begin{aligned}\langle \alpha_1\alpha_2 \mid \mathbf{O}(1,2) \mid \alpha_3\alpha_4\rangle \quad = \quad & \delta_{m_{s_2}m_{s_4}}\sum_{a,b=\pm 1}\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=\ell}^{-\ell}\frac{4\pi}{2\ell+1} \\ & \langle \ell_2 m_2 \mid Y^*_{\ell m} \mid \ell_4 m_4\rangle\langle \ell_1 m_1 \mid \vec{T}_{\ell m,\ell+a}\times \mid \vec{T}_{\ell_3 m_3,\ell_3+b}\rangle \cdot (\langle s m_{s_1} \mid \vec{s} \mid s m_{s_3}\rangle + 2\langle s m_{s_2} \mid \vec{s} \mid s m_{s_4}\rangle) \\ & \langle n_1\ell_1, n_2\ell_2 \mid [\mathbf{Q}^{(a)}_{\ell,1} h_\ell(r_>, r_<)]\mathbf{Q}^{(b)}_{\ell_3,1} \mid n_3\ell_3, n_4\ell_4\rangle. \end{aligned} \tag{C.45}$$

11. **Interacción espín-espín electrón-electrón**. El operador a dos cuerpos que se considera es

$$\mathbf{O}(1,2) \quad = \quad (\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2)\delta(\vec{r}_{12}) \tag{C.46}$$

Los elementos de matriz elementales son

$$\begin{aligned}\langle \alpha_1, \alpha_2 \mid O(1,2) \mid \alpha_3, \alpha_4 \rangle \quad = \quad & \frac{1}{2}\Bigg\{ -\frac{3}{2}\delta_{m_{s_1},m_{s_3}}\delta_{m_{s_2},m_{s_4}} + \delta_{m_{s_1}+m_{s_2},m_{s_3}+m_{s_4}} \\ & \sum_{t=0,1} t(t+1)\langle s m_{s_1} s m_{s_2} \mid t m_{s_1} + m_{s_2}\rangle \langle s m_{s_3} s m_{s_4} \mid t m_{s_3} + m_{s_4}\rangle \Bigg\} \\ & \sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{\ell} \langle \ell_1, m_1 \mid Y^*_{\ell,m} \mid \ell_3, m_3\rangle \langle \ell_2, m_2 \mid Y_{\ell,m} \mid \ell_4, m_4\rangle \\ & \langle n_1\ell_1;\ n_2\ell_2 \mid \frac{\delta(r_1 - r_2)}{r_1 r_2} \mid n_3\ell_3;\ n_4\ell_4\rangle \end{aligned} \tag{C.47}$$

12. **Término de polarización de masas o de masa específica**. Es un operador a dos cuerpos con la forma

$$\mathbf{O}(1,2) \quad = \quad \vec{\nabla}_1 \cdot \vec{\nabla}_2 \tag{C.48}$$

cuyos elementos de matriz son de la forma

$$\begin{aligned}\langle \alpha_1\alpha_2 \mid O(1,2) \mid \alpha_3\alpha_4 \rangle \quad = \quad & \sum_{a,b=\pm 1} \delta_{m_{s_1},m_{s_3}}\ \delta_{m_{s_2},m_{s_4}} \langle l_1, m_1 \mid \vec{T}_{l_3 m_3, l_3+a}\rangle \cdot \langle l_2, m_2 \mid \vec{T}_{l_4 m_4, l_4+b}\rangle \\ & \langle n_1 l_1;\ n_2 l_2 \mid Q^{(a)}_{l_3,1} Q^{(b)}_{l_4,2} \mid n_3 l_3;\ n_4 l_4\rangle \end{aligned} \tag{C.49}$$

Apéndice D

Elementos para la cuadratura Monte Carlo

La evaluación de las integrales involucradas en los valores esperados de operadores con vectores explícitamente correlacionados plantea uno de los problemas claves en la aproximación que se propone. Al tratarse de integrales multidimensionales no separables, las técnicas estándar de cálculo numérico basadas en diferencias finitas no son eficientes, siendo necesario disponer de métodos alternativos. Los basados en técnicas estadísticas son los que se han mostrado más eficientes para las dimensiones de las integrales consideradas aquí. En este apéndice se resumen los principales resultados asociados con este tipo de técnicas necesarios para resolver los problemas planteados en este trabajo.

D.1. Integración Monte Carlo

La cuadratura Monte Carlo es uno de los elementos clave en los métodos estadísticos aplicados al cálculo (detalles precisos de los fundamentos matemáticos que llevan a los resultados que se presentan pueden encontrarse en la literatura, sea ésta específica o dedicada a temas de aplicación práctica sobre problemas físicos [KaWh-1986, Guar-1988, HLR-1994]). En este apéndice se pretende resumir con algún detalle teórico cómo llegar a las herramientas utilizadas en el cálculo de las integrales involucradas en el trabajo.

El resultado básico de la cuadratura Monte Carlo se enuncia a continuación. Sea $g(X)$ una función definida positiva en X integrable en un dominio, por lo que sin pérdida de generalidad la podemos considerar normalizada. Desde un punto de vista estadístico, la función $g(X)$ así definida se puede entender como una función de distribución definida sobre X.

Nos planteamos el cálculo de la integral de una función $f(X)$

$$< f > \;=\; \int_X f(X)\, dX \tag{D.1}$$

Multiplicando y dividiendo por g reescribimos la integral

$$< f > \;=\; \int_X f(X)\; dX = \int_X \frac{f(X)}{g(X)}\; g(X)\; dX, \tag{D.2}$$

entonces el valor de la integral puede determinarse numéricamente a partir de la ecuación siguiente

$$< f > \;=\; \lim_{N\to\infty} < f >_{g,N} \qquad \text{con} \qquad < f >_{g,N} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \frac{f(X_i)}{g(X_i)} \tag{D.3}$$

donde los puntos $\{X_i\}_{i=1}^{N}$ se encuentran aleatoriamente distribuidos según la función de distribución $g(X)$ en el espacio X. En cálculos concretos, aproximaremos el valor de la integral por la media obtenida considerando un valor finito de N, lo que genera un error numérico.
Asociada a la integral se define la correspondiente varianza, definida por la integral

$$\begin{aligned} \sigma^2(< f >_g) &= \int_X \left(\frac{f(X)}{g(X)} - < f >\right)^2 g(X)\; dX \\ &= \int_X \left(\frac{f(X)}{g(X)}\right)^2 g(X)\; dX - < f >^2 \end{aligned} \tag{D.4}$$

La varianza es una cantidad básica en la aproximación por cuadratura Monte Carlo de las integrales, aunque por el momento sólo destacamos que proporciona una medida de la dispersión de los valores del integrando respecto del valor medio. El cálculo de la varianza, al tratarse de integrales, también puede obtenerse utilizando cuadratura Monte Carlo

$$\sigma^2(< f >_g) \;\approx\; \sigma^2(< f >_{g,N}) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{f(X_i)}{g(X_i)}\right)^2 - (< f >_{g,N})^2. \tag{D.5}$$

Según la ecuación (D.3), la estimación de la integral que da la cuadratura Monte Carlo es un valor aproximado al no poder extender la sumatoria hasta infinito, por lo que es necesario disponer de una cantidad que proporcione la precisión con que aproxima al valor exacto. Una respuesta a esta cuestión se obtiene explotando que la cantidad $< f >_{g,N}$ es una variable aleatoria ya que es suma de una función de variables aleatorias. Para este conjunto de cantidades el denominado *teorema del límite central* [KaWh-1986] establece que si se realiza un conjunto M de estimaciones independientes de esta cantidad, $\left\{< f >_{g,N}^{(k)}\right\}_{k=1}^{M}$, utilizando M conjuntos de puntos aleatorios diferentes, cada uno de ellos con N puntos distribuidos según $g(X)$ (necesitamos $M\times N$ números aleatorios independientes) entonces, los M valores $< f >_{g,N}^{(k)}$ con $k = 1\ldots M$, siguen una distribución normal. Para M razonablemente grande, la media y varianza de esta distribución viene dada por

$$\mu(f) = \frac{1}{M}\sum_{k=1}^{M} < f >_{g,N}^{(k)} \tag{D.6}$$

y

$$\sigma^2(< f >_{g,N}^{M})_{Gaus,M} = \frac{\left(\frac{1}{M}\sum_{k=1}^{M}(< f >_{g,N}^{(k)})^2 - \left(\frac{1}{M}\sum_{k=1}^{M} < f >_{g,N}^{(k)}\right)^2\right)}{M-1}$$
$$= \frac{1}{M-1}\sigma^2(< f >_{g,N}^{(k)}) \tag{D.7}$$

respectivamente.

Este resultado supone que, para M y N aceptablemente grandes, si se toma como estimador de la integral la media, $\mu(f)$, se tiene una probabilidad del 68 %, 95 %,... de que el valor exacto esté en los intervalos $[\mu(f) - k\sigma(< f >_{g,N}^{M})_{Gaus,M}, \mu(f) + k\sigma(< f >_{g,N}^{M})_{Gaus,M}]$, con $k = 1, 2, \ldots$, respectivamente. En estas condiciones se suele tomar $\sigma(< f >_{g,N}^{M})_{Gaus,M}$ como estimador de la precisión con la que se aproxima la media $\mu(f)$ al valor exacto de la integral.

D.1.1. Importance sampling

En la cuadratura Monte Carlo, una vez elegida la función de distribución, $g(X)$, y el número de puntos aleatorios que se utilizan en el muestreo, el valor que se obtiene para la integral $< f >$, queda completamente determinado, así como el valor de la varianza que estima la precisión del resultado. De esta manera, la única forma directa de mejorar la aproximación de una determinada integral mediante cuadratura Monte Carlo, es aumentando el número de puntos de muestreo. El error numérico de la cuadratura Monte Carlo depende de la inversa de la raíz cuadrada del número de puntos, por lo que la disminución del error requiere de un alto tiempo computacional. Existe, sin embargo, la posibilidad de explotar la libertad que se tiene de elegir la función de distribución con la que se realiza el muestreo para mejorar la aproximación, buscando una función de distribución que haga mínimo el valor de la varianza. Aunque no se tienen una solución para el problema planteado en estos términos, sí es posible decir algo sobre como acercarnos a dicha solución. Nótese que si en la ecuación (D.4), que proporciona la varianza, $g(X)$ fuese igual a $f(X)/\langle f\rangle$, se obtendría varianza cero y con ello el valor exacto de la integral. Esto no aporta ninguna información, ya que necesitaríamos conocer la integral de $f(X)$, que es la magnitud buscada. Ahora bien, si $f(X)$ y $g(X)$ no son exactamente iguales, pero son razonablemente próximas a lo largo de todo el dominio de integración, el valor de la varianza será bastante menor que en el caso en que ambas funciones sean significativamente diferentes en dicho dominio.

Esta es la idea que subyace en el denominado 'importance sampling', es decir cuando se desea determinar el valor de una integral es conveniente, si es posible, utilizar una función de distribución que sea lo más próxima posible a la función que se desea integrar. Esta precaución permite mejorar de forma significativa los resultados y minimizar el tiempo de cálculo para precisiones

prefijadas. Nótese que una adecuada elección de la función de importance sampling mejora la eficiencia del algoritmo.

D.2. Algoritmo de Metropolis

En la cuadratura Monte Carlo, fijada la función de distribución que se desea utilizar, queda el problema técnico de como generar un conjunto de puntos distribuidos de acuerdo con ella en el espacio de muestreo. Existen distintas técnicas que permiten resolver este problema para cualquier función de distribución si se dispone de números distribuidos aleatoriamente según otra función de distribución. El algoritmo de Metropolis es una de las denominadas opciones lógicas y se puede aplicar a cualquier función de distribución. Como distribución de partida se suele utilizar la distribución de números *pseudoaleatorios* distribuidos uniformemente en el intervalo unidad que proporciona el denominado "Lineal Congruential Generator"[HLR-1994].
El objetivo es generar un número de puntos cualquiera en el espacio de configuración, X, distribuidos según una función de distribución arbitraria, $g(X)$. El algoritmo de Metropolis resuelve el problema construyendo a partir de $g(X)$ una matriz de distribución que permite realizar un paseo aleatorio por el espacio de configuración X de forma que el conjunto de puntos se distribuye según $g(X)$ en X. Para clarificar el proceso se supone que el espacio de configuración es un espacio q dimensional, de manera que un punto cualquiera en el mismo será, $X^{(i)} = (x_1^{(i)}, x_2^{(i)}, \ldots, x_q^{(i)})$.
El procedimiento que se sigue para realizar el paseo aleatorio, esto es determinar los puntos que se recorrerán, se resume en los siguientes pasos:

- Al tratarse de variables continuas se elige previamente un número δ que determina el tamaño de cada uno de los pasos que se dará en el paseo (se habla de 'scaling' al referirse a este elemento).

- Se comienza el paseo en un punto cualquiera del espacio de configuración, $X^{(1)}$, que se admite como el primer punto del paseo. En este punto se calcula el valor de la función de distribución, $g(X^{(1)})$.

- Supóngase que se han conseguido incorporar i puntos al conjunto y estamos, por tanto, en nuestro paseo sobre el punto $X^{(i)}$ que es un elemento del conjunto de puntos aceptados. Para incorporar un nuevo punto se analiza cada una de sus componentes de forma separada procediendo de la forma siguiente:

  1. Sea $X_{k-1}^{(i+1)}$ el punto al que se llega tras intentar cambiar las $(k-1)$ primeras componentes de $X^{(i)}$ según el procedimiento que explicamos a partir de la componente k-ésima. El nuevo valor que se propone para la coordenada k-ésima se genera como

$$x_k^{(i+1)} = x_k^{(i)} + \delta(\xi - \frac{1}{2}), \qquad \xi \in U\,[0,1] \tag{D.8}$$

donde ξ es un número aleatorio distribuido según la distribución uniforme $U[0,1]$ (se utiliza el "Linear Congruential Generator"). Naturalmente para cada componente se utiliza un número ξ distinto.

2. Modificada la componente k-ésima se modifica el valor de la componente en el punto $X_{k-1}^{(i+1)}$ obteniéndose así el punto $X_k^{(i+1)}$. Para la aceptación o rechazo de este punto se sigue el algoritmo de Metropolis, esto es, se calcula el valor de la función de distribución en dicho punto, $g(X_k^{(i+1)})$, y se determina el valor del cociente $b = g(X_k^{(i+1)})/g(X_{k-1}^{(i+1)})$, se genera a continuación un número aleatorio, $b_a \in U[0,1]$, entonces si $b > b_a$ el punto $X_k^{(i+1)}$ se acepta como punto de partida para el siguiente paso. En caso contrario se toma el punto anterior $X_k^{(i-1)}$ como punto de partida para el paso siguiente. Si lo expresamos de forma numérica queda:

$$A(X_k^{i+1}, X_{k-1}^{i+1}) = min(1, b) \qquad b = g(X_k^{(i+1)})/g(X_{k-1}^{(i+1)}) \tag{D.9}$$

3. Se repite el proceso hasta recorrer todas las componentes. Una vez recorridas todas las componentes, el punto final, $X^{(i+1)} = X_q^{(i+1)}$, se toma como nuevo punto del conjunto de puntos, que constituyen la representación buscada de la función de distribución $g(X)$.

- Se repite este proceso tantas veces como puntos se quieran incluir en la representación buscada.

El valor del parámetro δ más adecuado depende de las dimensiones del sistema, y se fijará empíricamente atendiendo al porcentaje de pasos aceptados respecto del total de pasos intentados (el valor del porcentaje no cambia apreciablemente al aumentar el número de puntos). El valor de δ debe ser tal que se explore adecuadamente el espacio de muestreo, esto es, que se recorran preferentemente las regiones de máxima probabilidad pero sin dejar de explorar las regiones de menor probabilidad. Efectivamente, si δ es pequeño respecto al valor óptimo, se aceptan muchos pasos, pero estos pasos se encuentran dentro de una misma región, generándose grandes correlaciones entre los puntos del camino. Por el contrario si δ es demasiado grande, se rechazan muchos pasos, con lo que se puede permanecer mucho tiempo en un mismo punto generándose un paseo fuertemente correlacionado. Empíricamente el valor de δ más adecuado es aquel que consigue que el porcentaje de puntos aceptados respecto del de puntos explorados esté comprendido entre el 50 % y el 70 % (se justifica esta elección en el último apartado de este Apéndice).

D.2.1. Cálculo con determinantes

Como ya se ha mencionado, mientras más puntos tenga el camino aleatorio con el que se realiza la cuadratura Monte Carlo, con más precisión se determina el valor de la integral. Evidentemente es conveniente que el coste computacional del cálculo de la función de distribución en cada punto sea el menor posible. En los problemas atómicos, la función de distribución a utilizar de forma natural es el cuadrado del módulo de la función de onda prueba. El problema técnico que se plantea es que los vectores estado se expresan en general como combinación lineal de determinantes de Slater. El coste computacional del cálculo de determinantes es elevado y crece con la dimensión del mismo (crece como N^3). Por tanto, es necesario buscar formas eficientes para el cálculo de los mismos si se desea poder utilizar un número elevado de puntos en la cuadratura Monte Carlo.

Ceperly, Chester y Kalos [CCK-1977] propusieron un algoritmo para el cálculo de determinantes, adaptado a la forma de trabajar con el algoritmo de Metropolis, que reduce el número de operaciones a N^2. Se describe a continuación como se procede en este algoritmo, considerando para ello que nuestro vector estado con el que aproximamos un átomo de N electrones viene expresado como combinación lineal de determinantes en la forma

$$\langle 1, \ldots, N \mid \Psi \rangle \quad = \quad \sum_{n=1}^{d} d_n \langle 1, \ldots, N \mid \Phi^{(n)} \rangle. \tag{D.10}$$

Cada determinante se construye con un conjunto de vectores monoparticulares, $\left\{ \mid \alpha_k^{(n)} \rangle \right\}_{k=1}^{N}$. En un punto cualquiera del espacio de configuración $X = (q_1, \ldots, q_N)$, q_i representa las coordenadas espaciales y de espín del electrón i-ésimo. Cualquiera de los determinantes que aparecen en la ecuación (D.10) pueden calcularse en términos de sus cofactores según la ecuación

$$\langle 1, \ldots, N \mid \Phi \rangle \quad = \quad \sum_{k=1}^{N} \langle 1, \ldots, N-1 \mid \Phi_{i\alpha_k} \rangle \langle q_i \mid \alpha_k \rangle. \tag{D.11}$$

donde el cofactor $\langle 1, \ldots, N-1 \mid \Phi_{i\alpha_k} \rangle$ representa un determinante de dimensión $N-1$ igual a $\langle 1, \ldots, N \mid \Phi \rangle$ en el que se ha eliminado la fila asociada al estado $\mid \alpha_k \rangle$ y la columna de la partícula i-ésima (se ha eliminado el superíndice (n) que hace referencia a cada determinante para simplificar la notación).

En el primer punto del paseo aleatorio se determina el valor de todos los determinantes con esta expresión guardando el valor de cada uno de ellos y el de todos sus cofactores normalizados, esto es, divididos por su determinante. En el paseo aleatorio supongamos que se modifica el valor de la coordenada del electrón i-ésimo, pasando de q_i a q_i'. Entonces el valor del determinante

modificado en el punto indicado se puede escribir en términos de los cofactores del determinante anterior en la forma

$$\begin{aligned}\langle 1,\ldots,N \mid \Phi\rangle' &= \sum_k \langle 1,\ldots,N-1 \mid \Phi_{i\alpha_k}\rangle\langle q_i' \mid \alpha_k\rangle \\ &= \langle 1,\ldots,N \mid \Phi\rangle \sum_k \langle 1,\ldots,N-1 \mid \hat{\Phi}_{i\alpha_k}\rangle\langle q_i' \mid \alpha_k\rangle, \end{aligned} \tag{D.12}$$

donde $\langle 1,\ldots,N-1 \mid \hat{\Phi}_{i\alpha_k}\rangle$ son los cofactores normalizados de $\langle 1,\ldots,N-1 \mid \Phi_{i\alpha_k}\rangle$. Determinados los valores de todos los determinantes en el nuevo punto, el valor del representante de nuestro vector estado, $\mid \Psi\rangle$, será

$$\langle 1,\ldots,N \mid \Psi\rangle' = \sum_{n=1}^{d} d_n \langle 1,\ldots,N \mid \Phi^{(n)}\rangle', \tag{D.13}$$

Conocida esta cantidad se puede determinar el valor de la función de distribución en este punto y el cociente con el valor en el punto anterior, parámetro q del algoritmo de Metropolis, que determina si se acepta o no el punto como elemento del paseo aleatorio,

$$q = \left[\frac{\langle 1,\ldots,N \mid \Psi\rangle'}{\langle 1,\ldots,N \mid \Psi\rangle}\right]^2 \tag{D.14}$$

Si el paso es aceptado, se actualizan los valores de los todos los cofactores de los determinantes que constituyen $\mid \Psi\rangle$ utilizando las relaciones siguientes para cualquier valor de k

$$\langle 1,\ldots,N-1 \mid \hat{\Phi}^{(n)}_{i\alpha_k}\rangle' \rightarrow \frac{\langle 1,\ldots,N-1 \mid \hat{\Phi}^{(n)}_{i\alpha_k}\rangle}{q^{(n)}}, \tag{D.15}$$

y para $j \neq i$ se tiene la relación

$$\begin{aligned}\langle 1,\ldots,N-1 \mid \hat{\Phi}^{(n)}_{j\alpha_k}\rangle' \rightarrow\ & \langle 1,\ldots,N-1 \mid \hat{\Phi}^{(n)}_{j\alpha_k}\rangle \\ & - \frac{\langle 1,\ldots,N-1 \mid \hat{\Phi}^{(n)}_{i\alpha_k}\rangle}{q^{(n)}} \sum_{k=1}^{N} \langle 1,\ldots,N-1 \mid \hat{\Phi}^{(n)}_{i\alpha_k}\rangle\langle q_i \mid \beta^{(n)}_k\rangle \end{aligned} \tag{D.16}$$

donde

$$q^{(n)} = \sum_k \langle 1,\ldots,N-1 \mid \hat{\Phi}^{(n)}_{i\alpha_k}\rangle\langle q_i' \mid \alpha^{(n)}_k\rangle \tag{D.17}$$

Por último se actualiza el valor de $\langle 1,\ldots,N \mid \Psi\rangle$ haciéndolo igual a $\langle 1,\ldots,N \mid \Psi\rangle'$, ya que se utilizará en el siguiente paso para calcular q.

D.2.2. Muestreo en el espacio de espín

En el análisis realizado primero sobre el algoritmo de Metropolis y posteriormente sobre el cálculo 'eficiente' de determinantes, se ha obviado que los grados de libertad del electrón son las coordenadas que toman valores continuos y son las que se adaptan al estudio realizado, y el espín (variable discreta con dos posibles valores y sobre la que no se ha hecho referencia a como realizar el muestreo en el espacio asociado a la misma).
Por otro lado, el hamiltoniano electrostático con el que se trabaja en el cálculo no relativista conmuta con S_z, siendo $S_z = \sum_{i=1}^{N} s_{i,z}$, y por tanto la tercera componente del momento angular de espín total es una constante del movimiento. Como los vectores estado en esta aproximación se construyen en acoplamiento LS, la tercera componente del momento angular de espín total, M_S, no se modifica en el muestreo. Se cumplen las condiciones siguientes

$$\frac{1}{2}N_u - \frac{1}{2}N_d = M_S, \quad N_u + N_d = N$$

con N el número total de electrones, que fijan completamente N_u y N_d, el número de estados monoparticulares ocupados con tercera componente de espín $1/2$ y $-1/2$ respectivamente. Así pues, dado un punto del espacio de configuración, un muestreo en el espacio de espín se llevaría a cabo proponiendo cambios en las terceras componentes de los espines de los electrones, manteniendo fijo el valor de N_u y N_d. Esto supone que los únicos pasos posibles consisten en permutar el orden de los valores de las terceras componentes de espín de los electrones. Esta permutación lo único que provoca es un reordenamiento de las filas del determinante de partida. De esta forma los pasos no nulos en el paseo sobre el espacio de espín sólo alteran el signo de los determinantes. La función de distribución contiene el módulo al cuadrado de la parte determinantal, por lo que estos pasos no modifican el valor de la función de distribución. Así pues, el paseo sobre el espacio de espín es completamente innecesario y se prescinde en la práctica del mismo, tomándose una ordenación de las terceras componentes cualquiera y dejándola inalterada en todo el proceso. En la práctica se factoriza el determinante en dos, uno con orbitales con tercera componente de espín hacia arriba y el otro hacia abajo.

D.3. Correlaciones estadísticas y varianza.

En general, en cualquier simulación, los números aleatorios con los que se trabaja no son tales, sino que vienen generados por un algoritmo de forma que su función de distribución sea uniforme [KaWh-1986, Guar-1988, HLR-1994]. Esto da lugar, entre otros aspectos a que cada número no sea independiente del anterior, no cumpliéndose de forma exacta la hipótesis en la que se basa la cuadratura Monte Carlo. Esto da lugar a las denominadas correlaciones estadísticas que se pueden entender como un error sistemático en el método. En la práctica nos aseguramos que el

efecto de las correlaciones estadísticas sea menor que el error numérico inducido por el tamaño finito del muestreo.

Se discute en este apartado como evitar estas correlaciones desde un punto de vista operativo. Partimos de las ecuaciones básicas de la cuadratura Monte Carlo

$$< E > \quad = \quad \int_{\Omega} d\tau E(\tau) w(\tau) \tag{D.18}$$

donde $w(\tau)$ es la función de distribución en Ω y $E(\tau)$ una función integrable en el dominio. Como hemos visto, dado un conjunto de puntos $\{\tau_k\}_{k=1}^{N}$, distribuidos según $w(\tau)$ en Ω, podemos obtener una aproximación al valor de la integral (D.18) y una estimación del error numérico usando las siguientes expresiones

$$< E >_{w,N} \quad = \quad \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} E(\tau_k) \tag{D.19}$$

$$\sigma^2(E) \quad = \quad \sigma^2(< E >_{w,N}) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} E^2(\tau_k) - \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} E(\tau_k) \right)^2 . \tag{D.20}$$

Según estas consideraciones, la varianza de la media será:

$$\sigma^2(< E >) \quad = \quad \frac{1}{N-1} \sigma^2(< E >_{w,N}) = \frac{1}{N-1} \sigma^2(E). \tag{D.21}$$

Esta expresión asume que los valores $\{E(\tau_k)\}_{k=1}^{N}$ son estadísticamente independientes. Sin embargo, la generación de los puntos aleatorios mediante cualquier algoritmo no garantiza que lo sean. Por ejemplo, en el algoritmo de Metropolis cada punto es generado a partir de su inmediato anterior, igualmente los números uniformes también están correlacionados. Para tener en cuenta posibles correlaciones estadísticas, la ecuación (D.21) debe ser modificada. Así una forma que incluye los efectos de posibles correlaciones en la misma [HLR-1994] es

$$\sigma^2(< E >) \quad = \quad \frac{\sigma^2(< E >_{w,N})}{N-1} \left(1 + 2 \sum_{k=1}^{N} \rho_k \right) \tag{D.22}$$

donde

$$\rho_k \quad = \quad \frac{1}{\sigma^2(< E >_{w,N})(N-k)} \sum_{i=1}^{N-k} \left(E(\tau_i) - < E >_{w,N} \right) \left(E(\tau_{i+k}) - < E >_{w,N} \right) \tag{D.23}$$

es una medida de la correlación entre puntos que están distanciados k posiciones en la cadena. Hay que notar que $0 \leq \rho_k \leq 1$ y que, con frecuencia, presenta una caída exponencial con k, de tal forma que excite un valor K_0 (longitud de correlación) para el cual $\rho_k \approx 0, \ \forall k \geq K_0$.

Es posible, obviamente, utilizar la ecuación (D.22) para el cálculo de la varianza, aunque su uso conlleva realizar un número elevado de operaciones ($N(N-1)/2$ para calcular los ρ_k), por lo que se opta en general por utilizar la expresión (D.21), como estimación de la varianza. La utilización de esta expresión, que no incluye las correlaciones entre puntos, subestima el valor de la varianza, que estima la precisión de nuestro cálculo. Si se desea utilizar la forma sencilla (D.21) para determinar la varianza y se quieren obtener resultados correctos es necesario diseñar alguna estrategia que permita descorrelacionar los puntos.

D.3.1. El método "blocking".

La primera técnica que se analiza con el objetivo apuntado se denomina el método "blocking" [FlPe-1989], y consiste en un cálculo estimado del valor exacto de $\sigma^2(< E >)$, ecuación (D.22), de manera que no involucre el cálculo de los ρ_k. El método se basa en la división del conjunto, $\{E(\tau_k)\}_{k=1}^{N}$, en bloques de forma progresiva, calculando en cada paso la media y una *varianza estimada de la media*. Cuando el proceso se repite un cierto número de veces se observa un crecimiento de la varianza calculada en cada iteración hasta un punto a partir de la cual el valor de la misma se estabiliza.

En la práctica se procede como sigue: a partir del conjunto $\{E(\tau_k)\}_{k=1}^{N}$, se define como primer paso el conjunto $\left\{E^{(1)}(\tau_k)\right\}_{k=1}^{N^{(1)}}$, con $N^{(1)} = N/2$, definidos como

$$E^{(1)}(\tau_i) = \frac{1}{2}\left(E^{(0)}(\tau_{2i-1}) + E^{(0)}(\tau_{2i})\right). \tag{D.24}$$

Se puede comprobar [FlPe-1989], que tanto la media como la varianza exacta (ecuación (D.22)) son invariantes bajo esta transformación, no perdiéndose ninguna información fundamental. Este proceso se repite hasta que el número final de muestras es $N^{(M)} = 2$. Como estimador de la varianza se utiliza la varianza de la media, ecuación (D.21), en la que se consideran los datos como independientes, esto es, en la iteración ℓ-sima tendremos

$$\sigma^2(< E >) \approx \frac{\sigma^2(< E >_{w,N^{(\ell)}})}{N^{(\ell)} - 1} \tag{D.25}$$

con

$$\sigma^2(< E >_{w,N^{(\ell)}}) = \frac{1}{N^{(\ell)}}\sum_{i=1}^{N^{(\ell)}} E^{(\ell)}(\tau_i)^2 - \left(\frac{1}{N^{(\ell)}}\sum_{i=1}^{N^{(\ell)}} E^{(\ell)}(\tau_i)\right)^2 \tag{D.26}$$

$$E^{(\ell)}(\tau_i) = \frac{1}{2}\left(E^{(\ell-1)}(\tau_{2i-1}) + E^{(\ell-1)}(\tau_{2i})\right) \tag{D.27}$$

El valor de las estimaciones obtenidas para $\sigma^2(< E >)$ crece con el número de transformaciones hasta alcanzar una zona de estabilidad. En esta zona se considera que los bloques utilizados son

estadísticamente independientes, de tal forma que se puede considerar que la fórmula aproximada para la varianza es correcta y no subestima el valor exacto. A partir de este punto el proceso de división en bloques se hace innecesario. Hay que destacar que cuando el número de puntos de la muestra o el número de bloques es muy pequeño la varianza comienza a presentar fluctuaciones. Es posible en este proceso dar una estimación del error que se comete en la estimación de la varianza atendiendo a que se comporta como una variable estadística que sigue una distribución normal [FlPe-1989], pudiéndose escribir que

$$\sigma^2(< E >) \approx \frac{\sigma^2(< E >_{w,N^{(\ell)}})}{N^{(\ell)} - 1}\left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{2(N^{(\ell)} - 1)}}\right) \tag{D.28}$$

Si en este proceso no se llegase a una zona de estabilidad para la varianza aproximada significa que los datos utilizados de la muestra siguen correlacionados, siendo el mayor valor de esta cantidad en las distintas transformaciones, cota inferior del valor exacto de la varianza.
Se ilustra el comportamiento de este método con un ejemplo: se calcula la energía del estado fundamental del átomo de berilio utilizando un vector estado correlacionado. Se ha empleado una muestra de $N = 8388608$ puntos del espacio de configuración generados con el algoritmo de Metropolis siguiendo como función de distribución el cuadrado de la función de onda. La energía media y desviación típicas obtenidas han sido

$$< E >= -14{,}646318, \qquad \sigma(< E >) = 1{,}12 \cdot 10^{-4}$$

donde hemos supuesto que todos los puntos son independientes. Por tanto, este valor de la desviación típica va a subestimar el exacto. En la Figura D.1 se representa el valor de la varianza en función del número de trasformaciones.

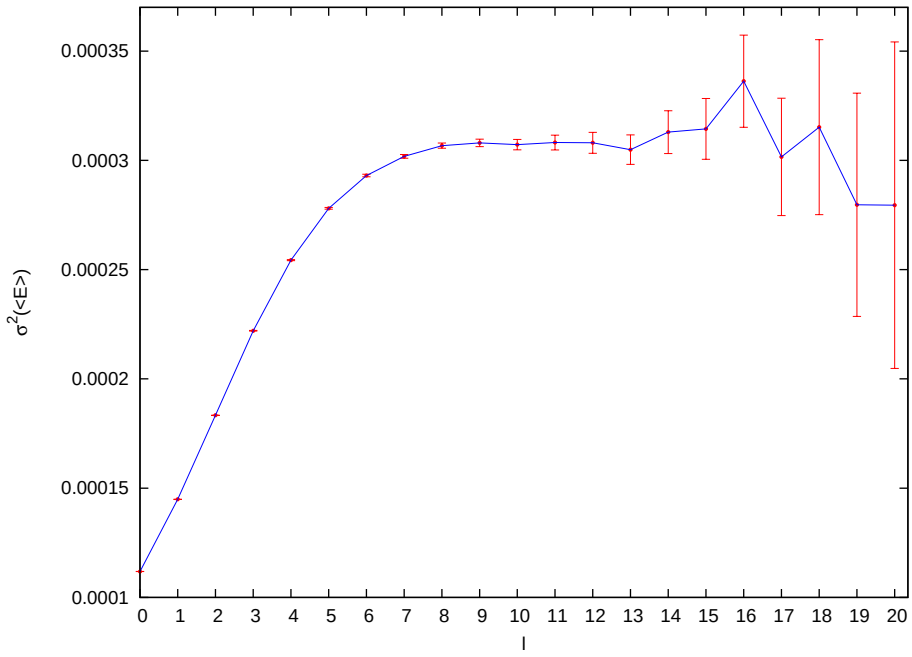

Figura D.1: Comportamiento de la varianza cuando se realiza el 'blocking'.

Se observa que la desviación estadística aumenta a partir de las primeras transformaciones como consecuencia de la correlación entre los puntos iniciales. Tras ocho transformaciones, se alcanza la zona de estabilidad con un valor de $3{,}07 \cdot 10^{-4}$ con estimación de la varianza. La estabilidad es clara consecuencia de que las transformaciones en bloques ha alcanzado la zona en la que los puntos de muestreo son estadísticamente independientes. Se puede afirmar que una estimación correcta del error de nuestro cálculo es

$$\sigma(< E >) = 3{,}07 \cdot 10^{-4}$$

Finalmente, si se aumenta excesivamente el número de transformaciones, la estimación de σ se hace muy inestable debido a la disminución del número de puntos en cada bloque.

D.3.2. El método de termalización.

La termalización es otra técnica diseñada para descorrelacionar los puntos de la muestra. El método básicamente explota la existencia de una longitud de correlación máxima cuando se generan puntos aleatorios consecutivos como ocurre en el algoritmo de Metropolis. La longitud de correlación se ha definido en la ecuación (D.22) como el valor de K_0 a partir del cual todos los ρ_k son aproximadamente cero, es decir, la distancia mínima entre puntos no correlacionados. La implementación de este método es sencilla: se generan los puntos mediante el algoritmo de Metropolis en la forma estándar, pero sólo aquellos puntos que estén separados K_0 pasos

entre sí se consideran para el cálculo de la media (esto es, constituyen el paseo aleatorio). Naturalmente si se quiere trabajar con N puntos, será necesario recorrer $N \times K_0$ puntos del espacio de configuración.

Para valorar la eficiencia de este método, se considera de nuevo el problema inicial y la muestra $E(\tau_k)_{k=1}^N$ de puntos que se supone que tiene una longitud de correlación q. La varianza exacta de la media de esta será

$$\sigma^2(< E >_N) \quad = \quad \frac{\sigma^2(E)}{N}\left(1 + 2\sum_{k=1}^{q}\rho_k\right). \tag{D.29}$$

Si se aplica la termalización se evalúa $E(\tau)$ cada q pasos, por lo que el tamaño de la muestra se reduciría de N a N/q y, naturalmente, disminuye la correlación a cero. Esto significa que se puede utilizar la ecuación (D.21) para evaluarla, esto es

$$\sigma^2(< E >_{\frac{N}{q}}) \quad = \quad \frac{q\sigma^2(E)}{N} \tag{D.30}$$

Nótese que consideramos en este caso que cada $E(\tau)$ de la muestra es una estimación de la media. El cociente entre ambas estimaciones de la varianza es

$$\frac{\sigma^2(< E >_{\frac{N}{q}})}{\sigma^2(< E >_N)} \quad = \quad \frac{q}{\left(1 + 2\sum_{k=1}^{q}\rho_k\right)} \tag{D.31}$$

Ahora bien, como $\rho_k \leq 1, \forall k$, la suma sobre todos los ρ_k será menor que q. Por tanto, el valor más pequeño del cociente ocurre cuando $\rho_k = 1$, $\forall k$, y es igual a $1/2$, y el valor más grande ocurre cuando $\rho_1 = 1$ y $\rho_k = 0$ para $k \neq 1$, y es igual a $q/3$. Un valor más probable que el correspondiente a los extremos es el correspondiente a suponer que $\rho_k \approx 1/2$, $\forall k$. En este caso el cociente es $\frac{\sigma^2(<E>_{\frac{N}{q}})}{\sigma^2(<E>_N)} \cong 1$. Si comparamos los resultados que se obtienen con el método de 'blocking' y los obtenidos realizando una termalización que elimine las correlaciones debe obtenerse un cociente de varianzas en torno a este valor.

Comprobamos si se verifica la relación (D.31) sobre el ejemplo utilizado en el cálculo con 'blocking'. Se considera en este caso un camino aleatorio de $N = 2 \cdot 10^7$ pasos, utilizando siempre el algoritmo de Metropolis. Si se realiza el cálculo de la energía incluyendo todos los puntos y determinando el valor de la varianza mediante el método de 'blocking' se obtiene una energía media, $< E >_N = -14{,}64645645$, y una varianza $\sigma^2(< E >_N) = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$. Si, en cambio, el cálculo se hace con termalización y una longitud de correlación, $q = 20$ (la muestra será de $(N/q) = 10^6$ puntos) se obtiene un valor medio $< E >_{\frac{N}{q}} = -14{,}64611146$ con una estimación de

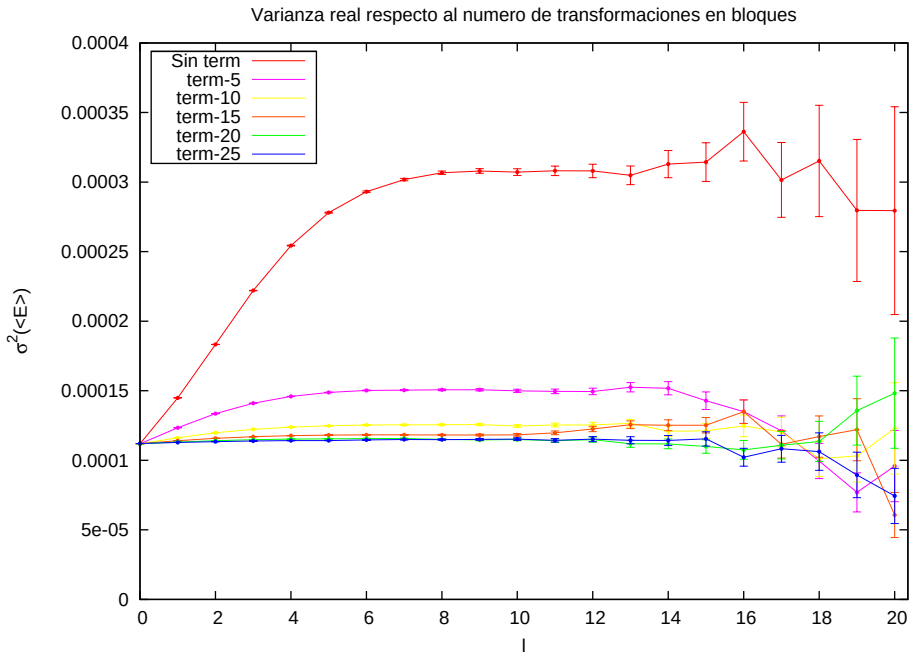

Figura D.2: Comportamiento de la varianza cuando se realiza el 'blocking' sobre puntos obtenidos con distintas termalizaciones.

la varianza de $\sigma^2(< E >_{\frac{N}{q}}) = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$. El cociente de ambas varianzas es aproximadamente 2 muy próximo al valor estimado cuando se considera el valor de 0.5 para todas las funciones de correlación.

D.3.3. Termalización y "blocking".

En la práctica se combinan la termalización y el blocking aprovechando las ventajas de ambos. La implementación es sencilla, basta con generar puntos mediante Metropolis y quedarse únicamente con aquellos que están separados una distancia K_0, que serán lo que constituyan la muestra básica termalizada. A esta muestra básica se le aplica el método de 'blocking' en la forma estándar explicada anteriormente.

Para ilustrar el comportamiento de la varianza cuando se combinan ambos métodos se considera el cálculo de la energía con un vector explícitamente correlacionado del estado fundamental del átomo de Be utilizando 8388608 puntos, obtenidos sin termalización y el mismo número de puntos pero con termalización de longitud 5, 10,15, 20 y 25. A cada una de estas muestras se les aplica el "blocking". Se ha representado la varianza real de las medias respecto al número de transformaciones en bloques en la Figura D.2 para cada una de las muestras indicadas.

Como se ha concluido anteriormente, para la muestra sin termalización es necesario aplicar el método de "blocking"para obtener la varianza real (zona donde permanece constante). Cuando

Termalización	$< E >$	$\sigma^2(< E >)$
0	-14.6463186	$3.08{\cdot}10^{-4}$
5	-14.6465752	$1.51{\cdot}10^{-4}$
10	-14.6464497	$1.26{\cdot}10^{-4}$
15	-14.6464915	$1.18{\cdot}10^{-4}$
20	-14.6466693	$1.15{\cdot}10^{-4}$
25	-14.6466139	$1.15{\cdot}10^{-4}$

Tabla D.1: Comportamiento del valor medio y de la varianza exacta al cambiar la termalización (número de pasos entre puntos 'útiles') en el paseo aleatorio. El cálculo se hace con un vector correlacionado para el estado fundamental del átomo de berilio.

se utilizan muestras termalizadas encontramos que, al ser la correlación entre los datos menor, la estabilidad de la varianza se alcanza mucho más rápidamente y con valores de la varianza menores. Es interesante observar que a partir de un determinado valor de longitud de correlación la varianza no cambia al realizar el proceso de 'blocking' lo que indica que los puntos están descorrelacionados ya de partida. Por último en la Tabla D.1 se muestra el valor de la energía media y el de la varianza una vez alcanzada la estabilidad para las longitudes de correlación que se han utilizado en este análisis.

Los resultados obtenidos en la Tabla D.1 muestran que una termalización adecuada permite disminuir la varianza y obtener el mejor valor posible para un número de muestras determinado, aunque el paseo real sea mucho mayor.

En los cálculos con átomos, y con variables continuas en general, la longitud de correlación depende del tamaño del paso (scaling) que se utilice y del átomo que se considere. En la práctica, la combinación de la termalización y el 'blocking' permite trabajar con cierta libertad y fijar una termalización concreta que en nuestros cálculos se ha tomado igual a 10, y variar el 'scaling' para quedar en la zona óptima para el cálculo.

D.3.4. Tamaño del paso y varianza óptima.

En los dos procedimientos descritos para evitar las correlaciones debido a la generación consecutiva de los puntos en el camino aleatorio siguiendo el algoritmo de Metropolis no se ha hecho ninguna referencia al tamaño de cada uno de los pasos dentro del espacio de configuración (realmente se ha mantenido constante igual a un valor predeterminado). Es evidente que la longitud del paso que controlamos mediante el 'scaling' tiene una influencia importante en la estabilidad de la varianza ya que influye en la correlación entre puntos consecutivos. Es evidente, por ejemplo, que un paso grande es equivalente a una termalización determinada con un paso de tamaño más pequeño.

Para analizar la influencia del tamaño del paso, consideramos el mismo ejemplo utilizado ante-

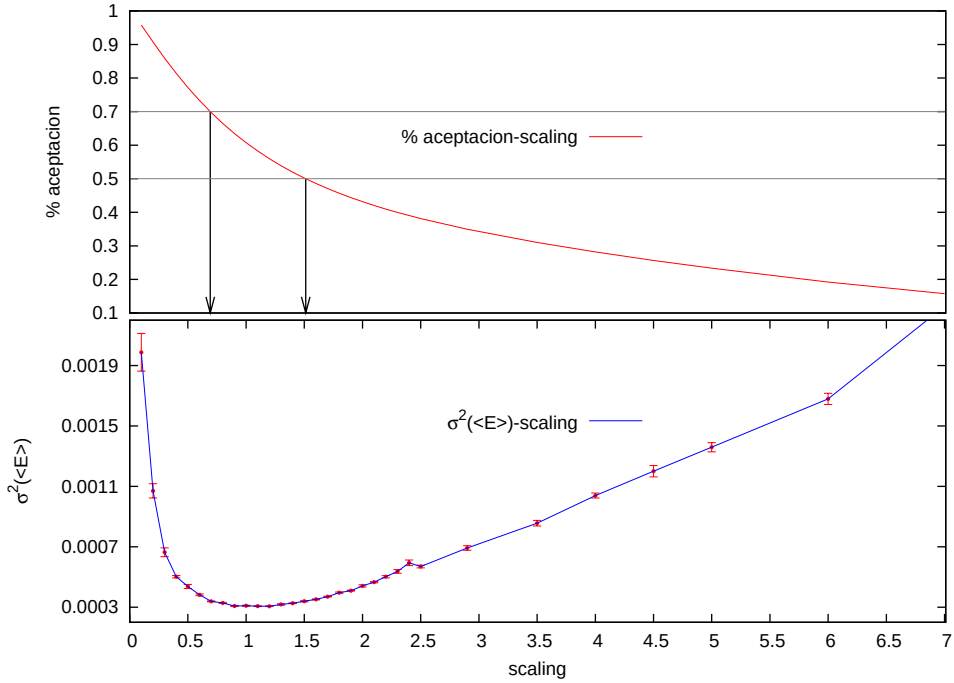

Figura D.3: (Arriba) Porcentaje de aceptación/rechazo en función del tamaño del paso (scaling). (Abajo) Comportamiento de la varianza 'exacta' en función del tamaño del paso.

riormente, y estudiamos como depende la varianza con el tamaño del paso. Se han eliminado las correlaciones entre los puntos trabajando con una termalización de diez pasos y agrupando los puntos 'útiles' en cien bloques. En la parte inferior Figura D.3 se muestran los resultados para la varianza en función del 'scaling'. Como se puede comprobar, existe una zona óptima del paso en la que la dispersión es menor. Para caracterizar esta región, en la parte superior de la figura representamos el porcentaje de aceptación Metropolis en función del tamaño del paso. Los resultados muestran que la zona óptima del cálculo corresponde a porcentajes de aceptación entre el 50 % y el 70 % que son los que se aconseja utilizar en un Monte Carlo Variacional.

Bibliografía

[AdBa-1986] L. Adamowicz and R. J. Barlett, *Very accurate correlated calculations on diatomic molecules with numerical orbitals: The hydrogen fluoride molecule*, Phys. Rev. A **37**, 1-5, (1980)

[AHH-1999] T. Andersen and H. K. Hauge and H. Hotop, *Binding energies in atomic negative ions: III*, J. Phys. Chem. Ref. Data **28**, 1511-1533, (1999)

[AlCo-1995] S. A. Alexander and R. L. Coldwell, *Calculating atomic properties using variational Monte Carlo*, J. Chem. Phys. **103**, 2572, (1995)

[ALT-1978] K. Aashamar, T. M. Luke, and J. D. Talman, *Optimized central potencials for atomic ground-state wavefunctions*, At. Data Nucl. Data Tables **22**, 443, (1978)

[ALT-1979] K. Aashamar, T. M. Luke, and J. D. Talman, *A multiconfigurational optimized central potential method for atomic structure calculations: application to carbon*, J. Phys. B **12**, 3455-3464, (1979)

[ALT-1981] K. Aashamar, T. M. Luke, and J. D. Talman, *A multiconfigurational optimized central potential method for atomic structure calculations ii: application to magnesium*, J. Phys. B **14**, 803-810, (1981)

[Ande-1975] J. B. Anderson, *A random-walk simulation of the Schrödinger equation:* H_3^+, J. Chem. Phys. **63**, 1499, (1975)

[APBG-1995] F. Arias de Saavedra, I. Porras, E. Buendía and F.J. Gálvez, *Correlated one-electron and two-electron densities of low-lying* S*-states in helium-like atoms*, J. Phys. B **28**, 3123-3133, (1995)

[BaMo-1999] S. Baroni and S. Moroni, *Reptation Quantum Monte Carlo: A Method for Unbiased Ground-State Averages and Imaginary-Time Correlations* , Phys. Rev. Lett. **82**, 4745, (1999)

[BBB-1993] C. F. Bunge, J. A. Barrientos and A. V. Bunge, *Roothaan-Hartree-Fock ground-state atomic wave-functions slater-type orbital expansions and expectation values for Z=2-54*, At. Data Nucl. Data Tables **53**, 113-162, (1993)

[BBBC-1992] 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. A **46**, 3691-3696, (1992)

[BeFe-1932] H. A. Bethe and E. Fermi, *Uber die Wechselwirkung won zwei Elektronen.* Z. Physik, **77**, 296-306, (1932)

[BeSa-1977] H. A. Bethe and E. Salpeter, *Quantum Mechanics of one- and two electron atoms*, Plenum, Roseta, (1977)

[BGMS-2006] E. Buendía, F. J. Gálvez, P. Maldonado, and A. Sarsa, *Numerical parameterized optimized effective potential for atoms*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39**, 3575-3585, (2006)

[BGMS-2007] E. Buendía, F. J. Gálvez, P. Maldonado, and A. Sarsa, *Numerical parameterized relativistic optimized effective potential for atoms*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, 3045-3056, (2007)

[BGMS-2009] E. Buendía, F. J. Gálvez, P. Maldonado and A. Sarsa, *Quantum Monte Carlo ground state energies for the atoms Li through Ar*, J. Chem. Phys., **131**, 044115, (2009)

[BGMS-2010] E. Buendía, F. J. Gálvez, P. Maldonado and A. Sarsa, *Near degeneracy effects on the low-lying spectrum of the iron atom*, J. Phys. Chem. A, **114**, 1953-1956, (2010)

[BGP-1995] E. Buendía, F. J. Gálvez, and A. Puertas, *Study of the singular anharmonic potentials by means of the analytic continuation method*, J. Phys. A, **28**, 6731-6738, (1995)

[BGS-2006] E. Buendía, F. J. Gálvez and A. Sarsa, *Correlated wave functions for the ground state of the atoms Li through Kr*, Chem. Phys. Lett. **428**, 241-244, (2006)

[BGS-2007] E. Buendía, F. J. Gálvez and A. Sarsa, *Jastrow correlations and near degeneracy effects in neutral atoms and cations with* $3 \leq Z \leq 36$, Chem. Phys. Lett. **436**, 352-356, (2007)

[BoCa-1994] J. Boronat and J. Casurellas, *Monte Carlo analysis of an interatomic potential for He*, Phys. Rev. B **49**, 8920-8930, (1994)

[BoHa-1969a] S. F. Boys and N. C. Handy, *The determination of energies and wavefunctions with full electronic correlation*, Proc. R. Soc. London A **310**, 43, (1969)

[BoHa-1969b] S. F. Boys and N. C. Handy, *Energies and expectation values for Be by the transcorrelated method*, J. Chem. Phys. **51**, 3205-3212, (1969)

[BoSa-2008] D. Bote and F. Salvat, *Calculations of inner-shell ionization by electron impact with the distorted-wave and plane-wave Born approximations* Phys. Rev A **77**, 042701, (2008)

[Boys-1950] S. F. Boys, *Electronic wave functions. II. A calculation for the ground state of the berilium atom*, Proc. R. Soc. London A **201**, 125-137, (1950)

[Brei-1929] G. Breit, *The Effect of Retardation on the Interaction of Two Electrons*, Phys. Rev. **34**, 553-573, (1929)

[BrMo-2008] D. Bressanini and G. Moroni, *On the nodal structure of single-particle approximation based atomic wave functions*, J. Chem. Phys. **129**, 054103, (2008)

[BSL-2001] R. N. Barnett, Z. Sun and W. A. Lester Jr., *Improved trial wave functions in quantum Monte Carlo: Application to acetylene and its dissociation fragments*, J. Chem. Phys. **114**, 2013-2021, (2001)

[BTLN-2007] M. D. Brown, J. R. Trail, P. López Ríos and R. J. Needs, *Energies of the first row atoms from quantum Monte Carlo*, J. Chem. Phys. **126**, 224110, (2007)

[CaSo-2003] M. Casula and S. Sorella, *Geminal wave functions with Jastrow correlation: A first application to atoms*, J. Chem. Phys. **119**, 6500-6511, (2003)

[CCK-1977] D. Ceperly, G. V. Chester, and M. H. Kalos, *Monte Carlo simulation of a many fermion-study*, Phys. Rev. B **16**, 3081-3099, (1977)

[CDHR-2005] M. Caffarel, J. P. Daudey, J. L. Heully and A. R. Solís, *Towards accurate all-electron quantum Monte Carlo calculations of transition-metal systems: Spectroscopy of the copper atom*, J. Chem. Phys. **123**, 094102, (2005)

[CeAl-1980] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Ground state of the electron gas by a stochatic method*, Phys. Rev. Lett., **45**, 566-569, (1980)

[Cepe-1991] D. M. Ceperly, *Fermion nodes*, J. Stat Phys. **63**, 1237-1267, (1991)

[Cepe-1995] D. M. Ceperly, *Path integrals in the theory of condensed helium* , Rev. Mod. Phys. **67**, 279, (1995)

[CGDPF-1993] 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**, 3649-3670, (1993)

[ChCr-1989] M. H. Chen and B. Crasemann, *Contributions of autoionizing resonances to the $n = 2 - 2$ electron collisional excitation rates for Be-like ions*, At. Data Nucl. Data Tables **41**, 59-69, (1989)

[Cize-1966] J. Cizek, *On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction componets in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods*, J. Chem. Phys **45**, 4256, (1966)

[CJGF-1995] J. Carlsson, P. Jönsson, M. R. Godefroid, and Ch. Froese Fischer, *Accurate multi-configurational Hartree-Fock calculations of isotope shifts in C I and C IV.* J. Phys. B, **28**, 3729, (1995)

[ClHo-1995] E. Clementi and W. W. M. Hofmann, *Coulomb-hole-Hartree-Fock functional for molecular systems*, J. Molec. Struc. **330**, 17-31, (1995)

[ClRo-1974] E. Clementi and C. Roetti, *Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions*, At. Data Nucl. Data Tables **14**, 177, (1974)

[CoNe-2001] R. Colle and R. K. Nesbet, *Optimized effective potential in finite-basis-set treatment*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **43** 2475-2480, (2001)

[Coop-1965] J. R. A. Cooper, *Electron Interaction coefficients in relativistic self-consistent field-theory*, Proc. Phys. Soc. **86**, 529-533, (1965)

[Darw-1920] C. G. Darwin, *The dynamical motions of charged particles*, Phyl. Mag., **39**, 537, (1920)

[Desc-1973] J. P. Desclaux, *Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with Z=1 to Z=120*, At. Data Nucl. Data Tables **12**, 311-406, (1973)

[DGJPP-1989] K. G. Dyall, I. P. Grant, C. T. Johnson, F. A. Parpia and E. P. Plummer, *GRASP: A general-purpose relativistic atomic structure program*, Comp. Phys. Comm. **55**, 425-456, (1989)

[Dira-1928] P. A. M. Dirac, Proy. Roy. Socc. Lond. A **117**, 610, (1928), **118**, 351, (1928)

[DMV-1971] J. P. Desclaux, C. M. Moser and G. Verhaegen, *Relativistic energies of excited states of atoms and ions of the second period*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **4**, 296-310, (1971)

[Doug-1972] M. Douglas, *Nuclear-motion corrections to the fine structure of helium*, Phys. Rev. A **6**, 1929-1932, (1972)

[DrYa-1992] G. W. F. Drake and Z. Ch. Yan, *Energies and relativistic corrections for the rydberg states of helium: Variational results and asymptotic analysis*, Phys. Rev. A **46**, 2378, (1992)

[DrYa-1995] G. W. F. Drake and Z. Ch. Yan, *Asympotic-expansion method for the evaluation of correlated three-electron integrals*, Phys. Rev. A, **52**, 3681, (1995)

[DTN-2004] N. D. Drummond and M. D. Towler and R. J. Needs, *Jastrow correlation factor for atoms, molecules, and solids*, Phys. Rev. B, **70**, 235119, (2004)

[Edmo-1957] A. R. Edmond, *Angular momentum in quantum mechanics*, Princeton University Press, Estados Unidos, (1957)

[EHD-2000] E. Engel, A. Höck, and R. Dreizler, *Accuracy of the Krieger-Li-Iafrate approximation for molecules*, Phys. Rev. A **62**, 042502, (2000)

[EKBMD-1995] E. Engel, S. Keller, A. Facco Bonetti, H. Müller, and R. M. Dreizler, *Local and nonlocal relativistic exchange-correlation energy functionals: Comparison to relativistic optimized-potential-model results*, Phys. Rev. A **52**, 2750-2763, (1995)

[EnVo-1993] E. Engel and S. H. Vosko, *Accurate optimized-potential-model solution for spherical spin-polarized atoms: Evidence for limitations of the exchange-only local spin-density and generalized-gradient approximations functionals: Comparison to relativistic optimized-potential-model results*, Phys. Rev. A **47**, 2800-2811, (1993)

[FCS-1997] H. J. Flad, M. Caffarel and A. Savin, *Recent advances in quantum monte carlo methods. Quantum Monte Carlo calculations with multi-reference trial wave functions*, World Scientific, Singapore, (1997)

[FeDa-1988] D. Feller and E.R. Davidson, *A multireference CI determination of the isotropic hyperfine constants for first row atoms B-F*, J. Chem. Phys. **88**, 7580-7587, (1988)

[FeDa-1989] D. Feller and E.R. Davidson, *The electron affinity of oxygen: A systematic configuration interaction approach*, J. Chem. Phys. **90**, 1024-1030, (1989)

[FHM-1984] D. E. Freund, G. D. Huxtable and J. D. Morgan III, *Variational calculations of helium isoelectronic sequence*, Phys. Rev. A, **29**, 980, (1984)

[FiUm-1996] C. Filippi and C. J. Urimgar, *Multiconfiguration wave functions for quantum Monte Carlo calculations of first-row diatomic molecules*, J. Chem. Phys. **105**, 231, (1996)

[FlPe-1989] H. Flyvbjerg and J. G. Petesen, *Error estimates on averages of correlated data*, J. Chem. Phys. **91**, 461-466, (1989)

[FLV-1987] Ch. F. Fischer, J. B. Lagowski and S. H. Vosko, *Ground states of Ca^- and Sc^- from two theoretical points of view*, Phys. Rev. Lett. **59**,2263-2266, (1987)

[FMNR-2001] W. M. C. Foulkes, L. Mitáš, R. J. Needs and G. Rajagopal, *Quantum Monte Carlo simulations of solids*, Reviews of Modern Physics **73**, 33-83, (2001)

[Fock-1930] V. Fock, *P.Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*, Z. Phys. **61**, 126, (1930)

[Froe-1977] Ch. F. Fischer. *The Hartree-Fock method for atoms: a numerical approach.* John-Willey and Sons, (1977)

[Froe-1993] Ch. Fr. Fischer, *Convergence studies of MCHF calculations for Be and Li^-*, J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys., **26**, 855, (1993)

[FSK-1976] S. Fraga, K. M. S. Saxena, and J. Karwowski, *Handbook of atomic data*, Elsevier Scientific Publ. Comp., (1976)

[FSL-1971] S. Fraga, K. M. S. Saxena, and B. W. N. Lo, *Hartree-Fock values of energies, interaction constants, and atomic properties for the groundstates of the negative ions, neutral atoms, and first four positive ions from heliun to krypton*, At. Data Nucl. Data Tables **3**, 323-361, (1971)

[FTGG-2007] Ch. Fr. Fischer, G. Tachiev, G. Gaigalas and M. R. Godefroid, *An MCHF atomic-structure package for large-scale calculations*, Comp. Phys. Comm. **176**, 559-579 (2007)

[FrYu-1998] L. Fritsche and J. Yuan, *Alternative approach to the optimized effective potential method*, Phys. Rev. A **57**, 3425, (1998)

[GBMS-2008] F. J. Gálvez, E. Buendía, P. Maldonado and A. Sarsa, *Optimized effective potential energies and ionization potentials for the atoms Li to Ra*, Eur. Phys. J. D **50**, 229-235, (2008)

[GBS-2000] F. J. Gálvez, E. Buendía, A. Sarsa, *Correlated one-electron and two-electron densities for the ground state of the lithium atom*, Phys. Rev. A **61**, 052505, (2000)

[GBS-2001] F. J. Gálvez, E. Buendía, A. Sarsa, *Atomic properties from energy-optimized wave functions*, J. Chem. Phys. **115**, 1166-1171, (2001)

[GBS-2002] F. J. Gálvez, E. Buendía, A. Sarsa, *Excited states of beryllium atom from explicitly correlated wave functions*, J. Chem. Phys. **117**, 6071-6082, (2002)

[GJF-1998] M. R. Godefroid, P. Jönsson, and Ch. F. Fischer, *Atomic structure variational calculations in spectroscopy*, Phys. Scrip. **78**, 33, (1998)

[GoFi-1999] M. Godefroid and Ch. F. Fischer, *Isotope shift in the oxygen electron affinity*, Phys. Rev A **60**, R2637, (1999)

[GoPa-1985] S. K. Ghosh and R. G. Parr, *Density-determined orthonormal orbital approach to atomic energy functional*, J. Chem. Phys. **82**, 3307, (1985)

[GMJF-1997] M. R. Godefroid, G. Van Meulebeke, P. Jönsson, and Ch. F. Fischer, *Large scale MCHF calculations of hyperfine structures in nitrogen and oxygen*, Z. Phys. D **42**, 193-201, (1997)

[GMNMP-1980] I. P. Grant, G. J. McKenzie, P. H. Norrington, D. F. Mayer, and N. C. Pyper, *An atomic multiconfigurational Dirac-Fock package*, Comp. Phys. Comm. **21**, 207-231, (1980)

[Gran-1961] I. P. Grant, *Relativistic self-consistent field*, Proy. Roy. Soc. (London), **A262**, 555-576, (1961)

[Gran-1965] I. P. Grant, *Relativistic self-consistent field*, Proy. Roy. Soc. (London), **86**, 523-527, (1965)

[Gran-1994] I. P. Grant, *Relativistic calculation of atomic properties*, Comp. Phys. Comm. **84**, 59-77, (1994)

[Gros-2002] J. C. Grossman, *Benchmark quantum Monte Carlo calculations*, J. Chem. Phys. **117**, 1434-1440, (2002)

[Guar-1988] R. Guardiola, *Monte Carlo techniques in the many body problem*, First international course in condensed matter, World Scientific, Singapore, (1988)

[Hand-1969] N. C. Handy, *Energies and expectation values for Be by the transcorrelated method*, J. Chem. Phys. **51**, 3205, (1969)

[Hart-1928] D. R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods Slater wave functions*, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24 **89**,110, (1928)

[HaSa-2004] N. Hamamoto and C. Satoko, *Analysis of optimized effective potentials for multiplet states of 3d transition metal atoms*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. **37**, 4309, (2004)

[HLR-1994] B. L. Hammond, W. A. Lester Jr., and P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in ab initio Quantum Chemistry*, World Scientific, Singapore, (1994)

[HMF-1992] F. E. Harris, H. J. Monkhorst and D. L. Freeman, *Algebraical and Diagrammatic methods in many-fermion theory*, Oxford University Press, New York (1992)

[Hodg-1988a] R. J. W. Hodgson, *High-precision calculation of the eigenvalues for the* $x^2 + \lambda x^2/(a + gx^2)$ *potential*, J. Phys. A **21**, 1563, (1988)

[Hodg-1988b] R. J. W. Hodgson, *Precise shooting methods for the Schrödinger equation*, J. Phys. A **21**, 679-683, (1988)

[HoSt-1985] A. Holubec and A. D Stauffer, *Efficient solution of differential equations by analytic continuation*, J. Phys. A: Mant. Gen, **18**, 2141-2149, (1985)

[HUN-1997] C. Huang, C. J. Umrigar and M. P. Nightingale, *Accuracy of electronic wave functions in quantum Monte Carlo: The effect of high-order correlations*, J. Chem. Phys. **107**, 3007-3013, (1997)

[Hyll-1929] A. Hylleraas, *Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium*, Z. Physik **54**, 347-366, (1929)

[HyUn-1930] A. Hylleraas and B. Undheim, *Numerische Berecbnung der 2 S-Terme von Ortho- und Par-Helium*, Z. Physik **65**, 759-772, (1930)

[InDe-1990] P. Indelicato and J. P. Desclaux, *Multiconfiguration Dirac-Fock calculations of transition energies with QED correctios in three-electron ions*, Phys. Rev. A **42**, 5139-5149, (1990)

[Inok-1971] M. Inokuti, *Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules. The Bethe theory revisited*, Rev. Mod. Phys. **43**, 297-347, (1971)

[IsKo-1996] Y. Ishikawa and K. Koc, *Relativistic many-body perturbation theory for general open-shell multiplet states of atoms*, Phys. Rev. A **53**, 3966, (1996)

[Itoh-1965] T. Itoh, *Derivation of nonrelativistic hamiltonian for electrons from quantum electrodynamics*, Rev. Mod. Phys. **37**, 159, (1965)

[Jast-1955] R. Jastrow, *Many-body problem with strong forces*, Phys. Rev. **98**, 1479-1484, (1955)

[JiBu-1997] O. Jitrik and C. F. Bunge, *Atomic configuration interaction and studies of He, Li, Be, and Ne ground states*, Phys. Rev. A **56**, 2614-2623, (1997)

[JYFGO-1996] P. Jönsson, A. Ynnerman, Ch. F. Fischer, M. R. Godefroid and J. Olsen, *Large-scale multiconfiguration Hartree-Fock and configuration-interaction calculations of the transition probability and hiperfine structures in the sodium resonance transition*, Phys. Rev. A **53**, 4021-4030, (1996)

[KAGT-1997] T. Koga, H. Aoki, J. M. G. Vega, and H. Tatewaki, *Atomic ionization potentials and electron affinities with relativistic and mass corrections*, Theor. Chem. Acc. **96**, 248-255, (1997)

[KaWh-1986] M. H. Kalos and P. A. Whitlock, *Monte Carlo Methods*, John Willey & Sons, New York, (1986)

[KCR-1995] J. Komasa, W. Cencek and J. Rychlewski, *Explicity correlated gaussian functions in variational calculations: The ground state of berylium atom*, Phys. Rev. A **52**, 4500, (1995)

[KEE-2008] D. Ködderitzsch, H. Ebert and E. Engel, *Relativistic optimized potential method for open-shell systems*, Phys. Rev. B **77**, 045101, (2008)

[Kim-1967] Y. K. Kim, *Relativistic self-consistent-field theory for closed-shell atoms*, Phys. Rev. **154**, 17, (1967)

[King-1991] F. W. King, *Calculations of the low-lying excited* ^2S *states of some members of Li isoelectronic series*, Phys. Rev. A **43**, 3285, (1991)

[King-1997] F. W. King, *Progress on high precision calculations for the ground state of atomic lithium*, Journal Molec. Structure (Theochem), **400**, 7, (1997)

[KLI-1990] J. B. Krieger, Y. Li, and G. J. Iafarate, *Exact relations in the optimized effective potential method employing an arbitrary* $E_{\rm xc}[\{\psi_{i\sigma}\}]$., Phys. Lett. A **148**, 470-474, (1990)

[KLV-1974] M. H. Kalos and D. Levesque and L. Verlet, *Helium at zero temperature with hard-sphere and other forces*, Phys. Rev. A **9**, 2178-2195, (1974)

[KoTh-1993] T. Koga, and A. J. Thakkar, *Roothaan-Hartree-Fock wave functions for atoms from Cs through U*, Phys. Rev. A **48**, 4778-4777, (1993)

[KoTh-1996] 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**, 2973-2983, (1996)

[KRN-1995] S. D. Kenny, G. Rajagopal, and R. J. Needs, *Relativistic corrections to atomic energies from quantum Monte Carlo calculations*, Phys. Rev. A **51**, 1898, (1995)

[KTT-1993] T. Koga, H. Tatewaki, and A. J. Thakkar, *Roothaan-Hartree-Fock wave functions for atoms with $Z \leq 54$*, Phys. Rev. A **47**, 4510-4512, (1993)

[KWKYT-1995] T. Koga, S. Watanabe, K. Kanayama,R. Yasuda and A. J. Thakkar, *Improved Roothaan-Hartree-Fock wave functions for atoms and ions with $N \leq 54$*, J. Chem. Phys. **103**, 3000-3006, (1995)

[LePe-1985] M. Levy and J. P. Perdew, *Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density funcionals. Shape of correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms*, Phys. Rev. A **32**, 2010-2021, (1985)

[LiMa-1989] E. Lindroth and A. M. Märtensson-Pendrill, *Further analysis of the complete Breit interaction*, Phys. Rev. A **39**, 3794-3802, (1989)

[Lowd-1959] Pet-O Löwdin, *Correlation problem in many-electron Quantum Mechanics*, Adv. Chem. Phys. **2**, 207, (1959)

[LPS-1995] I. Lindgren, H. Persson, and S. Salomonson, *Full QED calculations of two-photon exchange for heliumlike-systems: Analysis in the Coulomb and Feynman gauges*, Phys. Rev. A **51**, 1167, (1995)

[LRV-1997] 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)

[LuAn-1996] A. Lüchow and J. B. Anderson, *First-row hydrides: Dissociation and ground state energies using quantum Monte Carlo*, J. Chem. Phys. **105**, 7573-7578, (1996)

[MacD-1933] J. K. L. MacDonald, *Seccessive approximations by the Rayleigh-Ritz variation method*, Phys. Rev. **43**, 830-833, (1933)

[MaLu-2001] S. Manten and A. Lüchow, *On the accuracy of the fixed-node diffusion quantum Monte Carlo method*, J. Chem. Phys. **115**, 5362-5366, (2001)

[MDTN-2005] A. Ma, N. D. Drummond, M. D. Towler and R. J. Needs, *All-electron quantum Monte Carlo calculations for the noble gas atoms He to Xe*, Phys. Rev. E **71**, 066704, (2005)

[Mess-1958] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, John-Willey and Sons, (1977)

[Mita-1994] L. Mitáš, *Quantum Monte Carlo calculation of the Fe atom*, Phys. Rev. A, **49**, 4411, (1994)

[Mitt-1971] M. H. Mittleman, *Structure of heavy atoms: Three-body potentials*, Phys. Rev. A **4**, 893, (1971)

[MKK-2009] A. Makmal, S. Kümmel and L. Kronik, *Fully numerical all-electron solutions of the optimized effective potential equation for diatomic molecules*, J. Chem. Theor. Compu. **5**, 1731, (2009)

[MMS-1995] H. Meyer, T. Müller and A. Schweig, *Accurate inelastic scattering factors for lithium to argon calculated from MR-SDCI wavefunctions*, Chem. Phys. **191**, 213-222, (1995)

[MMS-1996] H. Meyer, T. Müller and A. Schweig, *Electron correlation effects in position and momentum space: the atoms Li through Ar*, J. Mol. Struc.(Theochem) **360**, 55-65, (1996)

[MoFi-1987] J. C. Morrison and Ch. Fr. Fischer, *Multiconfiguration Hartree-Fock method and many-body perturbation theory: A unified approach*, Phys. Rev. A **35**, 2429-2439, (1987)

[MoSc-1986] J. W. Moskowitz and K. E. Schmidt, *The domain Green's function method*, J. Chem. Phys. **85**, 2868-2874, (1986)

[MPC-1991] A. K. Mohanty, F. A. Parpia, and E. Clementi, *Kinetically balanced geometric gaussian basis set calculation for relativistic many electron atoms*, In E. Clementi, editor, *MOTECC-91*, pages 167–231. ESCOM Publisher, Leiden, (1991)

[MSBG-2010a] P. Maldonado, A. Sarsa, E. Buendía and F. J. Gálvez, *Relativistic numerical-parameterized optimized effective potential for the ground state of the atoms He through Ra*, Atomic Data and Nuclear Data Tables, (2010), (en prensa)

[MSBG-2010b] P. Maldonado, A. Sarsa, E. Buendía and F. J. Gálvez, *Quantum Monte Carlo ground state energies for the single charged ions from Li through Ar*, Enviado a publicación

[MuBa-2008] M. Musial and R. J. Bartlett, *Spin-free intermediate Hamiltonian Fock-space coupled-cluster theory with full inclusion of triple excitations for restricted Hartree Fock based triplet states*, J. Chem. Phys. **129**, 244111, (2008)

[NIST] http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html

[NNNH-2010] Y. Nakatsuka, T. Nakajima, M. Nakata and K. Hirao, *Relativistic quantum Monte Carlo method using zeroth-order regular approximation Hamiltonian*, J. Chem. Phys. **132**, 054102, (2010)

[OHKY-2006] T. Oyamada, K. Hongo, Y. Kawazoe and H. Yasuhara, *The influence of correlation on the interpretation of Hunds multiplicity rule: A quantum Monte Carlo study*, J. Chem. Phys. **125**, 014101, (2006)

[OIMN-2001] Y. Osanai, H. Ishikawa, N. Miura and T. Noro, *Excitation energies, electron affinities and ionization potentials of the transition metals V, Cr, and Mn*, T. Chem. Acc **105**, 437-445, (2001)

[OlHi-2008] P. Oliver and A. Hibbert, *Energy level classifications and Breit-Pauli oscillator strengths in neutral tin*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41**, 165003, (2008)

[PaKo-2004] K. Pachucki and J. Komasa, *Relativistic and QED corrections for the beryllim atom*, Phys. Rev. Lett. **92**, 213001, (2004)

[Peke-1958] C. L. Pekeris, *Ground state of two-electron atoms*, Phys. Rev. **112**, 1649, (1958)

[Peke-1962] C. L. Pekeris, $1\ ^1S$, $2\ ^1S$ *and* $2\ ^3S$ *States of* H^- *and of He*, Phys. Rev. **126** 1470, (1962)

[PKG-2006] S. Pittalis, S. Kurths and E. K. U. Gross, *On the degeneracy of atomic states within exact-exchange (spin-) density functional theory* , J. Chem. Phys. **125**, 084105, (2006)

[PoKi-1994] 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)

[PRT-1973] R. H. Prat, A. Ron and H. K. Tseng, *Atomic photoelectric effect above 10 KeV*, Rev. Mod. Phys. **45**, 273-325, (1973)

[PuBa-1982] 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**, 1910-1918, (1982)

[RaTr-1989] K. Raghavachari and G. W. Trucks, *Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc-Cu*, J. Chem. Phys. **91**, 1062-1065, (1989)

[RCAL-1982] P. J. Reynolds, D. M. Ceperley, B. J. Alder and W. A. Lester, *Fixed-node quantum Monte Carlo for molecules*, J. Chem. Phys. **77**, 5593-5603, (1982)

[RiAn-2003] K.E. Riley and J. B. Anderson, *A self-consistent method for the generation of configuration interaction coefficients using variational Monte Carlo*, Mol. Phys, **101**, 3129, (2003)

[RISPP-2004] G. C. Rodrigues, P. Indelicato, J. P. Santos, P. Patté and F. Parente, *Systematic calculation of total atomic energies of ground state configurations*, At. Data Nucl. Data Tables **86**, 117-233, (2004)

[Root-1960] C. C. J. Roothaan, *Self-consistent field theory for open shell of electronic system*, Rev. Mod. Phys. **32**, 179-185, (1960)

[Rose-1961] M. E. Rose, *Relativistic electron theory*, John & Sons, Int., New York, (1961)

[RoWe-1952] M. E. Rose and T. A. Welton, *The virial theorem for a Dirac particle*, Phys. Rev. **86**, 432, (1952)

[RSW-1960] C. C. J. Roothaan, L. Sachs and A. W. Weis, *Analytical self-consisten field functions for the atomic configurations* $1s^2$,$1s^2 2s$, *and* $1s^2 2s^2$, Rev. Mod. Phys. **32** 186-194, (1960)

[RTPH-1989] K. Taghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople and M. Head-Gordon *A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories*, Chem. Phys. Lett. **157** 479, (1989)

[Sanc-1977] C. Sánchez del Río, *Introducción a la teoría del átomo*, Alhambra, España, (1977)

[Sait-2009] S. L. Saito, *Hartree-Fock-Roothaan energies and expectation values for the neutral atoms He to Uuo: The B-spline expansion method*, At. Data Nucl. Data Tables **95**, 836-870, (2009)

[SaYo-1974] F. Sasaki and M. Yoshimine, *Configuration-interaction study of atoms. I. Correlation energies of B, C, N, O, F, and Ne*, Phys. Rev. A **9**, 17-25, (1974)

[SBC-2002] A. Sarsa, J. Boronat and J. Casurellas, *Quadratic diffusion Monte Carlo and pure estimators for atoms*, J. Chem Phys. **116**, 5956-5962, (2002)

[SBGM-2008a] A. Sarsa, E. Buendía, F. J. Gálvez and P. Maldonado, *Quantum Monte Carlo for 3d transition-metal atoms*, J. Phys. Chem. A, **112**, 2074-2076, (2008)

[SBGM-2008b] A. Sarsa, E. Buendía, F. J. Gálvez and P. Maldonado, Series on Advances in Quantum Many-Body Theory, Vol. 11. Recent Progress in Many-Body Theories. *Quantum Monte Carlo for the electronic structure of atomic systems*, pg. 364, J. Boronat, G.E. Astrakharchik and F. Mazzanti editores, World Scientific, 2008.

[Schm-1987] K. E. Schmidt, *Models and methods in few-body systems. Lecture notes in physics, variational and Green's function Monte Carlo of few-body systems*, L. S. Ferreira and A. C. Fonseca and L. Streit,Springer-Verlag,Berlin, (1987)

[ScMo-1990] K. E. Schmidt and J. W. Moskowitz, *Correlated Monte Carlo wave functions for the atoms He through Ne*, J. Chem. Phys. **93**, 4172-4178, (1990)

[Scus-1991] G. E. Scuseria, *A coupled cluster study of the classical barrier height of the F+H2-FH+H reaction*, J. Chem Phys. **95**, 7426-7436, (1991)

[SDS-2003] S. Seghi, M. Dingfelder and F. Salvat, *Distorted-wave calculation of cross sections for inner-shell ionization by electron and positron impact*, Phys. Rev. A **67**, 062710, (2003)

[SGB-1998a] 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*, J. Chem. Phys, **109**, 3346-3351, (1998)

[SGB-1998b] A. Sarsa, F. J. Gálvez, and E. Buendía, *Correlated Monte Carlo electron-pair density for the atoms helium to neon*, J. Chem. Phys, **109**, 7075-7084, (1998)

[SGB-2003] A. Sarsa, F. J. Gálvez, and E. Buendía, *A parameterized optimized effective potential for atoms*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **36**, 4393-4402, (2003)

[SGB-2004] A. Sarsa, F. J. Gálvez, and E. Buendía, *Parameterized optimized effective potential for the ground state of the atoms he through Xe*, At. Data Nucl. Data Tables **88**, 163-202, (2004)

[ShHo-1953] R. T. Sharp and G. K. Horton, *A variational approach to the unipotential many-electron problem*, Phys. Rev. **90**, 317-317, (1953)

[ShSc-1996] C. D. Sherrill and H. F. Schaefer III, *Compact variational wave functions incorporating limited triple and quadruple substitutions*, J. Phys. Chem **100**, 6069-6075, (1996)

[Slat-1929] J. C. Slater, *The theory of complex spectra*, Phys. Rev. **34**, 1293-1322, (1929)

[Slat-1951] J. C. Slater, *A simplification of the Hartree-Fock method*, Phys. Rev. **81**, 385-390, (1951)

[Slat-1960] J. C. Slater, *Quantum theory of atomic structure Vol I*, McGraw-Hill, New York, (1960)

[SLSM-1992] R. P. Subramaniam, M. A. Lee, K. E. Schmidt and J. W. Moskowitz, *Quantum simulation of the electronic structure of diatomic molecules*, J. Chem. Phys, **97**, 2600-2608, (1992)

[SmJo-1967] F. C. Smith and W. R. Johnson, *Relativistic Self-Consistent Fields with Exchange*, Phys. Rev. **160**, 136-142, (1967)

[STN-1989] W. F. Shadwick, J. D. Talman, and M. R. Norman, *A program to compute variationally optimized relativistic atomic potentials*, Comp. Phys. Comm. **54**, 95, (1989)

[Ston-1961] A. P. Stone, *Nuclear and relativistic effects in atomic spectra*, Proc. Phys. Soc (London) **77**, 786-796, (1961)

[Swir-1935] B. Swirles, *The relativistic self-consistent field*, Proc. R. Soc. Lond. A **152**, 625-649, (1935)

[Talm-2000] J.D. Talman *Variationally optimized numerical orbitals for molecular calculations*, Phys. Rev. Lett. **84**, 855, (2000)

[TaSh-1976] J. D. Talman and W. F. Shadwick, *Optimized effective atomic central potential*, Phys. Rev. A **14**, 36-40, (1976)

[ToUm-2008] J. Toulouse and C. J. Umrigar, *Full optimization of Jastrow-Slater wave functions with application to the first-row atoms and homonuclear diatomic molecules*, J. Chem Phys. **128**, 174101, (2008)

[UNR-1993] C. J. Umrigar, M. P. Nightingale, K. J. Runge, *A diffusion Monte Carlo algorithm with very small time-step errors*, J. Chem Phys. **99**, 2865-2890, (1993)

[VDR-1987] J. Vrbik, M. F. DePasquale, and S. M. Rothstein, *Estimating the relativistic energy by diffusion quantum Monte Carlo*, J. Chem. Phys. **88**, 3784, (1987)

[Vese-1985] L. Veseth, *Isotopic shift in atomic fine structure*, Phys. Rev. A **32**, 1328, (1985)

[Vese-1987] L. Veseth, *Ab initio calculation of the isotope shift in the fine structure* Phys. Rev. A **35**, 1931-1933, (1987)

[VrRo-1986] J. Vrbik, S. M. Rothstein, *Quadratic accuracy diffusion Monte Carlo*, J. Comp. Phys. **63**, 130-139, (1986)

[WaBa-1993] J.D. Watts and R. J. Bartlett, *The coupled-cluster single, double and triple excitation model for open-shell single reference functions*, J. Chem. Phys. **93**, 6104-6105, (1993)

[WPCMV-1990] Y. Wang, J. P. Perdew, J. A. Chevary, L. D. Macdonald, and S. H. Vosko, *Exchange potentials in density-functional theory*, Phys. Rev. A **41**, 78, (1990)

[YaDr-1995] Z. Ch. Yan and G. W. F. Drake, *Eigenvalues and expectation values for the* $1s^2\ 2s\ \ ^2S$,$1s^2\ 2p\ \ ^2P$ *and* $1s^2\ 3d\ \ ^2D$ *states of lithium*, Phys. Rev. A **52**, 3711, (1995)

[YaWu-2002] W. Yang and Q. Wu, *Direct method for optimized effective potentials in density functional theory*, Phys. Rev. Lett. **89**, 143002, (2002)