



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTUDIOS DE ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS
ATÓMICAS B(+), B Y B(-).**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. CÉSAR XAVIER ALMORA DÍAZ



TUTOR: DR. CARLOS F. BUNGE

AÑO: 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al CONACyT por la beca de estudios de posgrado número 206080.

A Carlos F. Bunge por tu ejemplo, apoyo, confianza, amistad y respeto.

A los jurados: Dr. Orest Pizio, Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán, Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy, Dr. Andreas M. Koester y a la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa por el tiempo dedicado a la lectura del manuscrito y por sus valiosos comentarios y consejos.

Éste trabajo fue realizado en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. Y fue presentado como cártel dentro del 50th Sanibel Symposium que se llevo a cabo del 24 de febrero al 1 de marzo del 2010 en St. Simons Island, Georgia, EUA.

A Élise.

A mis padres.

Índice

Página

Introducción.....	1
I. Antecedentes generales de Interacción de Configuraciones	4
1.1 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para átomos.....	4
1.2 Interacción de Configuraciones	5
1.3 Funciones de simetría de n electrones	6
1.4 Orbitales y funciones primitivas.....	8
1.5 Orbitales naturales	9
1.6 Error de truncamiento de la base	10
1.7 Interacción de configuraciones frente a otros métodos de primeros principios	10
II. Interacción de Configuraciones seleccionado.....	12
2.1 Antecedentes	12
2.1.1 Truncamiento por nivel de excitación.....	12
2.1.2 Selección de Determinantes bajo criterios de número de ocupación	13
2.1.3 Selección bajo criterios de espacios interactuantes	13
2.1.4 Selección bajo criterios de energía y de coeficientes de IC	14

2.2 Interacción de Configuraciones con errores de truncamiento	15
2.2.1 La fórmula de Brown	16
2.2.2 Expansión de cúmulos y predicción de coeficientes de expansión configuracionales	19
2.2.3 Criterio de selección para configuraciones conectadas.....	23
III. El método de interacción de configuraciones seleccionado por partes	25
3.1 Criterios de selección de los subespacios de S	27
3.1.1 Criterios de Energía y pseudoenergía	27
3.1.2 Criterios de momento angular átomos	28
IV. Planteamiento del problema	29
V. Metodología	32
VI. Resultados	37
VII. Análisis de resultados	49
VIII. Conclusiones	52
Propuestas	53
Referencias	55

Introducción.

El estudio de la estructura electrónica de átomos y moléculas es un campo de interés renovado debido a la aparición continua de nuevos enfoques [1-7] y algoritmos (con sus correspondientes programas de cómputo) [8-11]. Lo cual, junto al gran desarrollo en recursos y poder de cómputo de las últimas décadas, ha hecho posible extender tanto el tamaño de los sistemas que se pueden estudiar, como el grado de exactitud que se puede obtener en dichos estudios [1]. Dentro de éste campo de investigación, el estudio de la energía de correlación [12] constituye un problema abierto y en permanente desarrollo [13].

El método de *Interacción de Configuraciones* (IC) [14] proporciona la manera más general para el tratamiento de la correlación electrónica [15]: estados excitados, disociación molecular, resonancias y probabilidades de transición. Sin embargo, durante los últimos 30 años, IC perdió terreno frente a otros métodos de primeros principios, sobre todo para estados fundamentales y geometrías de equilibrio.

En los últimos años ha sido desarrollada una nueva y poderosa metodología de cálculo IC por el Dr. Carlos Bunge [16,17], la cual ha permitido obtener la energía del emblemático estado fundamental del Ne con un error 30 veces menor que el de las competencias [18]. Ésta nueva metodología, que denominaremos simplemente IC seleccionado, presenta varias ventajas con respecto a otras maneras de llevar a cabo cálculos IC, permitiendo realizar muy buenas aproximaciones a cálculos de IC completo (ICC) [16]. Además, incluye nuevas posibilidades inexistentes en otros métodos, como son las cotas de error internas (sin recurrir a los datos experimentales) y los análisis de sensibilidad [17].

Con el objeto de conocer el poder predictivo de las implementaciones actuales del IC seleccionado, esto es, su grado de exactitud en el cálculo de propiedades atómicas de interés químico, se decidió evaluar la energía de ionización (EI) y la afinidad electrónica (AE) del boro neutro.

Utilizando las versiones más recientes de los programas de cómputo ATMOL y AUTOCL, se calcularon las energías no relativistas de los estados fundamentales del boro B, su ión positivo B^+ y su ión negativo B^- . A partir de dichos valores, se obtuvieron los valores de EI y AE, evaluados como las respectivas diferencias de energía.

Las energías de cada uno de los sistemas mencionados se obtuvieron a través de cálculos no relativistas de IC seleccionado con errores de truncamiento calculados *a priori* que aproximan los respectivos cálculos de IC completo con una exactitud de 5 microHartree. Se utilizaron funciones de base hasta con momento angular $\ell = 20$, con el fin de minimizar los errores producidos por el truncamiento de la base. Para evaluar de mejor manera los valores de EI y AE obtenidos se utilizaron estimaciones de los efectos relativistas y otro tipo de correcciones necesarias tomadas de la literatura. En una segunda etapa, posterior al trabajo de ésta tesis y al artículo correspondiente [19], se calcularán los efectos relativistas de manera explícita con los mismos métodos y programas de cómputo utilizados para el cálculo no relativista y que tendrán una exactitud comparable.

ATMOL (160,000 líneas de código) es un programa de cálculo de estructura electrónica cuyo propósito es la determinación de funciones de onda, valores de expectación y transiciones radiativas. AUTOCL (100,000 líneas de código) es un programa cuya finalidad es la producción de listas de configuraciones de manera general y automática. Ambos permiten realizar tanto cálculos IC no relativistas como relativistas y han sido desarrollados y mantenidos por el Dr. Bunge y colaboradores durante los últimos 46 años. En particular, AUTOCL fue escrito originalmente en 1966 por la Dra. Annik Vivier-Bunge (actualmente en la UAM-Iztapalapa).

El valor experimental de EI del boro se conoce con una exactitud de 0.1 cm^{-1} (0.0124 meV) desde hace más de 40 años [20] y en los años transcurridos desde entonces varias mediciones han logrado aumentar casi 10 veces dicha exactitud [21-22]. Al día de hoy el valor más exacto es $8298.0224(27) \text{ meV}$ [22]. No obstante, no existe en la literatura un resultado teórico que prediga dicho valor con una exactitud mejor a 6.4 cm^{-1} (0.8 meV), aún con los métodos de estructura electrónica más sofisticados, siendo el presentado por Klopper *et al* [23] el que más se aproxima al valor experimental.

A principios de los años 80, el mejor valor experimental de AE del boro era de $277(10) \text{ meV}$ [24]. En lo referente al aspecto teórico, a lo largo de los años se han calculado varias estimaciones, sobresaliendo la que llevaron a cabo en 1995 Froese-Fischer *et al* [25] quienes reportaron un valor de $279.5(20) \text{ meV}$, mediante una serie de cálculos de Hartree-Fock multiconfiguracionales (HF-MC), En 1998, Scheer *et al* [26] reportaron un valor experimental de $279.723(25) \text{ eV}$, incrementando de manera sobresaliente la exactitud del valor experimental previo y en muy buena concordancia con la predicción teórica de Froese-Fischer *et al* de 1995.

Cabe destacar que la exactitud de la energía obtenida para el B, supera en 200 veces la obtenida por el mejor cálculo de IC publicado [27] y es comparable al mejor resultado de la literatura, obtenido por Bubin *et al* [28] mediante el uso explícito de coordenadas interelectrónicas en la función de onda, sin embargo, el cálculo de Bubin *et al* no reporta cotas de error. En cuanto al B^+ y B^- las energías obtenidas en éste trabajo están por debajo de las mejores energías de la literatura obtenidas con métodos IC [29]. La comparación de los valores de AE y EI con otros resultados teóricos y con los valores experimentales se encuentra en la sección de análisis de resultados. Además, en el transcurso de éste trabajo se descubrió una manera de optimizar bases de orbitales con una exactitud significativamente mayor que la existente

Capítulo 1.

Antecedentes generales de Interacción de Configuraciones.

El propósito de éste capítulo es esbozar de manera general, los fundamentos de los métodos para aproximar las soluciones a la ecuación de Schrödinger utilizados en éste trabajo.

Dichos métodos fueron severamente criticados desde hace más de 30 años [5] y aún prevalece la noción de que se trata de métodos no competitivos y sin futuro. Sin embargo, las percepciones al respecto están cambiando rápidamente y es nuestra intención despejar, desde el comienzo, cualquier duda respecto a la vigencia del camino seguido en éste trabajo.

1.1 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para átomos.

En principio, la estructura electrónica y las propiedades de un átomo de n electrones pueden ser determinadas resolviendo la ecuación de Schrödinger para estados estacionarios [30]:

$$\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (1.1)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano dado por:

$$\hat{H} = \sum_i h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{\mu}{2M} \sum_{i \neq j} \nabla_i \cdot \nabla_j. \quad (1.2)$$

El segundo término de la expresión corresponde a la repulsión electrostática entre todos los pares de electrones ij , el tercer término es la corrección por la masa finita M del núcleo, μ es la masa reducida del electrón, y

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - Ze^2 \sum_i \frac{1}{r_i}, \quad (1.3)$$

donde la primera parte corresponde a la energía cinética del electrón i , y la segunda parte corresponde a la atracción del i -ésimo electrón con el núcleo de carga Z .

La existencia de soluciones de cuadrado integrable para la ecuación (1) es un indicador fehaciente de que existen estados ligados estables con respecto a la ionización del átomo. Lo anterior, es siempre verdadero para los átomos neutros y ionizados, pero no siempre se cumple para iones negativos. Por ejemplo, no existen estados ligados de los iones negativos de He, N y Ne [31].

1.2 Interacción de Configuraciones.

El método IC es reconocido como el método más general para tratar la correlación electrónica [15]. Tiene como origen la aplicación del método de Ritz [32] en el cálculo de funciones de onda electrónicas. El método IC ha sido utilizado en cálculos atómicos o moleculares, ya sea en términos de orbitales atómicos, orbitales moleculares e incluso dentro del método de enlace valencia.

El IC completo (ICC) se basa en una función de onda, Ψ^{ICC} , que se expresa como combinación lineal de determinantes de Slater [33] (D_0 , D_i^a , D_{ij}^{ab} , D_{ijk}^{abc} , etc.), cuyos coeficientes $c_{ijk\dots}^{abc\dots}$ se determinan de manera variacional:

$$\Psi^{ICC} = c_0 D_0 + \sum_{a,i} c_i^a D_i^a + \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} c_{ij}^{ab} D_{ij}^{ab} + \sum_{\substack{a<b<c \\ i<j<k}} c_{ijk}^{abc} D_{ijk}^{abc} + \dots \quad (1.4)$$

Donde D_0 , en general, es un determinante de HF, denominado determinante de referencia. Los términos de las sumas representan determinantes en los cuales se han sustituido los espín-orbitales ocupados (i, j, k, \dots) en D_0 por espín-orbitales que son denominados espín-orbitales de correlación (a, b, c, \dots). D_i^a , D_{ij}^{ab} , D_{ijk}^{abc} , etc., se denominan, respectivamente, excitaciones simples, dobles, triples, etc., hasta n -tuples, donde n es el número de electrones.

Los espín-orbitales $\{\phi_i; i=1, 2, \dots, N_{so}\}$ se expresan de la manera tradicional como productos de orbitales χ_i con funciones de espín α o β , con eigenvalores $+1/2$ y $-1/2$ de la proyección del momento angular de espín, respectivamente. El truncamiento a diferentes niveles de excitación da, sucesivamente, IC con excitaciones simples (IC-S), IC con simples y dobles (IC-SD), IC con simples, dobles y triples IC-SDT, IC hasta cuádruples (IC-SDTC), etc.

La función de onda completa tendría que contener hasta determinantes n -excitados, representando la solución exacta para una base dada de espín-orbitales y dentro del régimen no relativista [30]. El número de términos en (1.4) crece como el número de espín-orbitales de referencia ocupados elevado al nivel de excitación multiplicado por el número de espín-orbitales de correlación también elevado al nivel de excitación, esto es, el crecimiento es exponencial.

La expansión (1.4) en términos de determinantes de Slater puede compactarse drásticamente si se toma en cuenta la simetría del sistema [34]. Entonces Ψ^{ICC} puede reescribirse como:

$$\Psi^{ICC} = \sum_{K=1}^{K_x} \sum_{g=1}^{g_k} F_{gK} C_{gK}, \quad (1.5)$$

donde F_{gK} designa a las llamadas funciones (ortonormales) de simetría de n electrones (FSNE). C_{gK} representa los coeficientes de IC, K y g constituyen las etiquetas de las configuraciones y la degeneración respectivamente, mientras K_x y g_k son los límites superiores de las sumas respectivas.

Al utilizar como función de onda la expresión (1.5), las soluciones de la ecuación de Schrödinger pueden aproximarse por:

$$\mathbf{H}\mathbf{C}_n = E_n^{ICC} \mathbf{C}_n, \quad (1.6)$$

donde \mathbf{H} es la representación del Hamiltoniano en una base ortonormal de FSNE, las cuales son expresadas como combinaciones lineales de determinantes de Slater. E_n^{ICC} es el eigenvalor correspondiente al eigenvector \mathbf{C}_n .

1.3 Funciones de simetría de n electrones.

Las FSNE son funciones propias de operadores que conmutan con el Hamiltoniano [34]. En el caso de átomos las FSNE son funciones (complejas) propias de los operadores de momento angular de espín S_z y S^2 , así como de los operadores de momento angular orbital L_z y L^2 , mientras que en el caso de moléculas, generalmente se utilizan FSNE de simetría molecular y de espín.

En los casos más simples las FSNE pueden construirse por inspección o por “ensayo y error”. Para sistemas un poco más complicados una opción puede ser llevar a cabo la diagonalización de la matriz correspondiente a cada uno de los operadores de simetría pertinente [35], pero para cálculos de gran escala, la construcción de estas funciones debe de llevarse a cabo de manera sistemática [34].

Aunque hay varias maneras de construir sistemáticamente las FSNE, en el presente trabajo su construcción se llevó a cabo de acuerdo al formalismo introducido por Willis [36] y elaborado por Löwdin [37-40] usando operadores de proyección, mediante el programa AUTOCL.

Podemos expresar una FSNE como una combinación lineal de n_K determinantes de Slater, D_{iK} , a la cual se le aplica el correspondiente operador de proyección $O(M, k)$ [40]:

$$F_{gK} = O(M, k) \sum_{i=1}^g D_{iK} b_i^g = \sum_{i=1}^{n_K} D_{iK} c_i^g. \quad (1.7)$$

Al llevar a cabo éste proceso se produce la correspondiente eigenfunción del operador de momento angular M^2 pertinente, F_{gK} . La función F_{gK} corresponde a las representaciones irreducibles k etiquetadas por los números cuánticos M y k , de los operadores M^2 y M_z , respectivamente. El índice g representa la etiqueta perteneciente a los elementos degenerados de la configuración K . $O(M, k)$ viene dado por [40]:

$$O(M, k) = (2M + 1)! \frac{(M + k)!}{(M - k)!} \sum_{v=1}^{M-k} \frac{(-1)^v M_-^{M-k+v} M_+^{M-k+v}}{v!(2M + v + 1)!}. \quad (1.8)$$

Donde M_+ y M_- son los denominados operados escalera (ascendente y descendente, respectivamente) [7].

La implementación con la que cuenta ATMOL permite producir FSNE con bases de orbitales de momento angular elevado, hasta $\ell = 30$.

1.4 Orbitales y funciones primitivas.

IC, al igual que la mayor parte de los métodos de estructura electrónica, hace uso de funciones espaciales de un solo electrón, llamados *orbitales*, χ_i . Los χ_i son utilizados para dar forma a los determinantes de Slater, que a su vez aparecen formando combinaciones lineales que dan forma a las FSNE expresadas en (1.7).

Los orbitales, χ_i , se expresan como combinaciones lineales de funciones primitivas P_j ,

$$\chi_i = \sum_j P_j a_{ji}, \quad (1.9)$$

donde los coeficientes a_{ji} se denominan coeficientes de expansión de orbitales.

En la actualidad, las mejores funciones primitivas para átomos son las denominadas funciones tipo Slater (FTS) [41]:

$$P_{n,l,m}(\xi; r, \theta, \phi) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{(2n!)^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (1.10)$$

Donde ξ es un parámetro variacional y n , l , y m son los números cuánticos principal, de momento angular orbital y de la proyección del momento angular orbital sobre el eje z , respectivamente. Las funciones angulares $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, llamadas armónicos esféricos, son funciones propias de los operadores de momento angular orbital L_z y L^2 de una partícula.

La importancia de éstos conjuntos de funciones reside en que el éxito de los cálculos de estructura electrónica depende de manera crucial de la calidad de las funciones primitivas y de los coeficientes de expansión en (1.9) [15]. Para obtener un conjunto compacto de primitivas, éstas deben ser optimizadas con respecto a los parámetros ξ . Asimismo, los coeficientes de expansión orbitales a_{ji} también deben optimizarse para garantizar la mejor convergencia posible de la serie IC. Durante la realización de éste trabajo, dicha optimización se llevó a cabo, primeramente para obtener una buena función de HF y, posteriormente, para obtener orbitales de correlación, utilizando en ésta última, como funcional un IC-SD de la manera que se plantea en la sección correspondiente a la metodología.

Por otro lado, con la finalidad de mejorar la convergencia de excitaciones triples y de mayor grado, se requirió el uso de los denominados orbitales naturales, determinando de ésta manera los coeficientes de expansión de (1.9)

1.5 Orbitales naturales

La matriz densidad reducida de primer orden $D(x; x')$ se define como [42]:

$$D(x; x') = N \int \Psi(x, x_2, \dots, x_n) \Psi^*(x'; x_2, \dots, x_n) dx_2 \dots dx_n . \quad (1.11)$$

En términos de orbitales χ_i , $D(x; x')$ puede expresarse como:

$$D(x; x') = \sum_{i,j} d_{ij} \chi_i(x) \chi_j^*(x') . \quad (1.12)$$

Si se define un operador integral \hat{D} :

$$\hat{D}f = \int D(x; x') f(x') dx , \quad (1.13)$$

cuyas funciones propias φ_i , se denominan orbitales naturales. Dichas eigenfunciones vienen dadas por:

$$\hat{D}\varphi_k = n_k \varphi_k , \quad (1.14)$$

donde los correspondientes valores propios n_i se denominan números de ocupación.

Los orbitales naturales presentan la característica de reducir a su forma diagonal a la matriz definida en (1.12).

$$D(x; x') = \sum_k^{k=N} n_k \varphi_k(x) \varphi_k^*(x') . \quad (1.15)$$

La importancia de los orbitales naturales en los cálculos IC es que el uso de los números de ocupación permite un ordenamiento jerárquico de la base de orbitales facilitando tanto la identificación de configuraciones importantes en la expansión de IC como haciendo posible un análisis de sensibilidad [16].

1.6 Error de truncamiento de la base.

A causa de que las bases de orbitales son finitas, las E_n de la ecuación (1.1) difieren de las E_n^{ICC} en una cantidad que se denomina error de truncamiento de la base (ETB) [16], ΔE_n^{ETB} .

$$E_n = E_n^{ICC} + \Delta E_n^{ETB}. \quad (1.16)$$

Todos los métodos para obtener ΔE_n^{ETB} están basados en el uso de orbitales naturales [43-44].

1.7 Interacción de Configuraciones frente a otros métodos de primeros principios.

El principal problema que presenta ICC es el aumento exponencial en el número de configuraciones para órdenes de excitación sucesivos [35]. Por lo tanto, ICC es computacionalmente inviable excepto para sistemas pequeños y mientras se utilicen bases de orbitales no demasiado grandes [15].

Consecuentemente, el desafío de IC es desarrollar aproximaciones a ICC para bases de orbitales de tamaño adecuado, las cuales presenten un ETB que esté acotado dentro de límites que puedan llegar a conocerse, y para sistemas electrónicos que requieran una exactitud mayor a la que se puede tener con otros métodos establecidos.

Hace poco más de 30 años el método IC sufrió un golpe casi decisivo, al ponerse en evidencia que la energía de IC truncado a cualquier orden de excitación no es consistente en tamaño [5], esto es, la energía de dos sistemas no interactuantes A y B no es igual a la suma de las energías de A y B calculadas por separado. Por el contrario, HF, teoría de perturbaciones (TP) a cualquier orden, y cúmulos acoplados (CA), son consistentes en tamaño. A pesar de esto, otros métodos como IC-multirreferencial [45], que tampoco es consistente en tamaño, continuó desarrollándose y compitiendo con ventaja con CA en el estudio de sistemas intrínsecamente multirreferenciales, como superficies de energía electrónica.

Sin embargo, a pesar de la “mancha” que representa la carencia de consistencia en tamaño, IC es competitivo aún con CA, la estrella de los métodos consistentes en tamaño: estudios llevados a cabo sobre la molécula de agua [46-47] demuestran que los resultados de energía de CA-SDT (CA que incluye excitaciones hasta tercer orden), son equivalentes a los obtenidos con un tratamiento de IC-SDTC. Esto se debe al carácter variacional de las energías de IC, que no tienen las de CA.

En éste trabajo utilizaremos hasta IC-SDTCQS, considerablemente más exacto que IC-SDTC, y con bases orbitales de tamaño prohibitivo para CA-SDT.

Capítulo 2.

Interacción de Configuraciones seleccionado.

2.1 Antecedentes.

Para poder realizar un cálculo IC de manera práctica, la simplificación más evidente que podemos llevar a cabo es limitar el número de configuraciones que incluimos en nuestra función de onda [14]. Lo cual se lleva a cabo siguiendo una serie de criterios, de los cuales algunos de los más comunes se mencionarán a continuación.

2.1.1 Truncamiento por nivel de excitación.

Una manera “natural” de truncar la función de onda es mediante la supresión de aquellos términos que corresponden a las excitaciones de mayor orden [14]. La manera más común de implementar esto es incluir en la función de onda únicamente excitaciones simples y dobles (IC-SD).

El principal motivo para realizar esto es que un cálculo de IC-SD presenta un costo computacional aceptable. Otra justificación para llevar a cabo esta selección es que, en un modelo con un único determinante o función de referencia, los únicos términos de la expansión que interactúan directamente con la referencia son aquellos que corresponden a excitaciones simples y dobles; esto se debe a que el Hamiltoniano contiene únicamente términos que representan la interacción entre dos cuerpos (electrones y electrón-núcleo, en nuestro caso).

Un cálculo de IC-SD puede recuperar hasta 95% de la energía de correlación [15], sin embargo, en muchos de los casos esto sigue siendo insuficiente para aplicaciones en sistemas atómicos.

El siguiente nivel de aproximación más común lo representa IC-SDTC, que sólo es posible de llevar a cabo para sistemas de tamaño mediano, de no más de 10-20 electrones, utilizando bases relativamente pequeñas, y a un costo prohibitivo [14] que impide mantener un ritmo de publicaciones y un número de estudiantes compatible con un proyecto de envergadura.

2.1.2 Selección de Determinantes bajo criterios de número de ocupación.

Otra manera de seleccionar FSNE se basa en criterios de números de ocupación de los orbitales virtuales. Al tomar éste criterio, las FSNE que representen excitaciones de orbitales de la referencia hacia orbitales virtuales cuyo número de ocupación sea menor a cierto umbral no son incluidas en Ψ .

También se puede utilizar un criterio de selección que “congele” a los orbitales ocupados de menor energía, esto es, los del corión, [14] bajo el argumento de que sus excitaciones contribuirán muy poco a la descripción del sistema. De modo tal que, podemos ahora hablar de orbitales “activos”, entendiendo por éstos únicamente aquellos que se toman en cuenta para formar las excitaciones de las FSNE. El conjunto de los orbitales que permanecen “activos” tanto ocupados como virtuales constituye el denominado “espacio activo” [14].

Utilizando estos dos criterios podemos reducir de manera considerable el número de FSNE incluidas en Ψ . En éste trabajo, el espacio completo de orbitales coincide con el espacio activo.

2.1.3 Selección bajo criterios de espacios interactuantes.

Frecuentemente, en sistemas de capas abiertas el número de términos que se incorporan en la función de onda de IC-SD es demasiado grande, por lo cual debe ser seleccionado. Para ello puede hacerse uso del concepto de espacios interactuantes [48].

La idea detrás de esto es conceptualmente simple: el espacio de orden cero viene dado por Ψ_0 y espacio de orden uno por combinaciones lineales de F_{gK} que representen excitaciones simple y dobles (Ψ_1 y Ψ_2) con elementos de matriz no nulos con respecto a Ψ_0 , $\langle \Psi_0 | H | a \Psi_1 + b \Psi_2 \rangle \neq 0$.

Lo útil de éste concepto es que el espacio interactuante de primer orden puede llegar a reducirse en un orden de magnitud con respecto al espacio completo de excitaciones simples y dobles sin afectar la energía de manera significativa. Nótese que las FSNE con orden orbital de excitación uno y dos están representadas por determinantes de orden de excitación uno, dos y superiores. Estos últimos, que constituyen la gran mayoría, son los que quedan fuera del espacio interactuante de orden uno.

De manera que el espacio interactuante de orden uno es el espacio de FSNE que se obtiene como combinaciones lineales de determinantes de Slater con grado de excitación de orden uno y dos [49].

Sin embargo, es imposible estimar *a priori* el efecto de truncamiento en la energía del complemento del espacio interactuante de orden uno, por lo cual, su utilidad práctica se limita al uso de funcionales compactas para optimizar los parámetros no lineales de la base de primitivas.

2.1.4 Selección bajo criterios de energía y de coeficientes de IC.

Hasta aquí hemos mencionado maneras de seleccionar términos de la función de IC, que aunque resultan muy útiles, tienen el principal defecto de que no permiten calcular de manera directa el error de truncamiento en la energía debido a los términos descartados.

La idea de seleccionar las FSNE que se incorporan en la función de onda con base en la estimación de su contribución a la energía ha sido desarrollada durante varios años [14,15], dando como resultado toda una serie de técnicas que se incorporan de manera habitual en casi cualquier cálculo de IC.

La mayoría de estos métodos están basados en la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, mediante la cual podemos, por ejemplo, calcular la contribución a la energía de segundo orden:

$$\Delta E_i = \frac{|\langle \psi_i | H | \psi_0 \rangle|^2}{\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle - \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle}. \quad (2.1)$$

Si dicha contribución a la energía ΔE_i es menor que un cierto umbral podemos descartar la configuración ψ_i , mientras que ΔE_i se acumula para proporcionar el error de truncamiento total ΔE .

Además de la contribución a la energía podemos calcular los coeficientes de expansión de cada configuración C_i :

$$C_i = \frac{\langle \psi_i | H | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle - \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle}, \quad (2.2)$$

los cuales también podemos usar en un criterio de selección de configuraciones. De manera tal que incluyamos únicamente aquellas configuraciones cuyo valor de $|C_i|$ sea mayor a cierto umbral.

Dentro del esquema de metodologías de selección basadas en contribuciones a la energía calculadas a priori a partir de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, la primera de ellas en representar una manera eficiente y sistemática de seleccionar la constituyó el método denominado Interacción de configuraciones perturbando una función de onda multiconfiguracional seleccionada de manera iterativa, mejor conocido como CIPSI [50-51]. CIPSI goza de gran popularidad y cabe mencionar representó la manera de llevar a cabo los primeros cálculos moleculares post-HF en América Latina.

Ya que en éste caso ψ_0 en (2.1) es multiconfiguracional con excitaciones simples y dobles, el error de truncamiento ΔE contiene el efecto de truncamiento de algunas excitaciones triples y cuádruples, pero no de todas ellas, y mucho menos de excitaciones quíntuples y superiores.

El principal problema que presenta éste tipo de selección es el número de términos a evaluar. En el peor de los casos tenemos que calcular cada una de las FSNE que podrían ser incluidas en la función de onda, y recordemos que el número de ellas crece rápidamente con respecto al orden de excitación de las configuraciones.

2.2 Interacción de Configuraciones con errores de truncamiento.

Como hemos visto, mucho del trabajo realizado en el intento de acercarse de manera sistemática a los resultados de ICC tiene que ver con la utilización de criterios de selección. Sin embargo, el uso de estos criterios no aborda de manera adecuada el cálculo del consiguiente error de truncamiento.

En los últimos años, se ha desarrollado el método denominado interacción de configuraciones seleccionado con errores de truncamiento [16,17]. Éste método proporciona una manera práctica de llevar a cabo cálculos de IC-Seleccionado que aproximan de excelente manera las energías de ICC de sistemas de pocos electrones, digamos 10 electrones, con bases muy grandes y con la utilización de recursos de cómputo y tiempo de investigador razonables.

Las principales características de la metodología de interacción de configuraciones seleccionado con errores de truncamiento, que en adelante será nombrada simplemente ICS, son:

(1) los errores de truncamiento de la energía, son evaluados a priori mediante el uso de fórmulas que han probado ser eficaces y cuantitativamente correctas.

(2) la selección se lleva a cabo sobre el conjunto de todas las FSNE asociadas a una configuración en vez de hacerlo para cada una de las FSNE.

Debido a lo anterior, la selección aproxima el ICC de manera sistemática y confiable. A continuación se presentan los detalles más importantes de dicha metodología.

2.2.1 La fórmula de Brown.

Retomando la expansión la función de onda de IC en términos de FSNE:

$$\Psi = \sum_{K=1}^{K_x} \sum_{g=1}^{g_K} F_{gK} C_{gK} . \quad (1.5)$$

Comenzamos por obtener una expresión para la contribución a la energía ΔE_{gK} de cada una de las F_{gK} . Primero suponemos que la función de onda a la cual le hemos retirado una determinada F_{gK} puede ser expresada como $\Psi(-F_{gK}) = N(\Psi - F_{gK} C_{gK})$, donde N representa un factor de normalización. De manera tal que, la función de onda permaneció igual que la original (con todos los coeficientes C_{gK} manteniendo el mismo valor que en Ψ), excepto por el factor de renormalización N .

ΔE_{gK} puede expresarse como:

$$\Delta E_{gK} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \Psi(-F_{gK}) | H | \Psi(-F_{gK}) \rangle. \quad (2.3)$$

A partir de la cual se obtiene la expresión:

$$\Delta E_{gK} = \frac{(\langle \Psi | H | \Psi \rangle - H_{gK,gK})C_{gK}^2}{(1 - C_{gK}^2)}, \quad (2.4)$$

o bien

$$\Delta E_{gK} = \frac{(E - H_{gK,gK})C_{gK}^2}{(1 - C_{gK}^2)}, \quad (2.5)$$

que se conoce con el nombre de fórmula de Brown [52]. Ésta fórmula nos permita calcular la contribución a la energía ΔE_{gK} de la configuración F_{gK} , en términos de su coeficiente de expansión C_{gK} , el elemento diagonal $H_{gK,gK}$ y un valor aproximado de de la energía del sistema, E . Cabe mencionar que el valor utilizado para representar E no necesita ser demasiado exacto, ya que $E - H_{gK,gK}$ es, generalmente, del orden de las decenas o hasta miles de Hartree.

La aproximación será mejor conforme menor sea la contribución a la energía de una determinada configuración. Por lo cual, dicha fórmula proporciona un criterio de selección excelente, pues son precisamente aquellas configuraciones que contribuyan en menor medida a la energía con las que mejor funciona la fórmula de Brown. Así, podemos utilizarla como criterio de selección de configuraciones de excitaciones triples, cuádruples, quíntuples, etc. y el resultado obtenido será cada vez mejor. Al mismo tiempo, como bono extra obtenemos un error de truncamiento cuantitativo para los términos descartados.

Por supuesto, para conocer el valor de ΔE_{gK} , tenemos que conocer el valor de cada uno de los términos de la expresión (2.5). Para E podemos utilizar el valor de un cálculo de IC-SD, tomando en cuenta que dicho valor representa alrededor del 95 % de la energía total del sistema. El elemento diagonal $H_{gK,gK}$ puede evaluarse convencionalmente. Por lo tanto, el único elemento faltante es el valor de los coeficientes C_{gK} de cada configuración.

Sin embargo, la obtención de los valores de C_{gK} representa un serio desafío, puesto que la

manera directa de obtener los C_{gK} es precisamente resolver el problema respectivo de valores propios, ecuación (1.6). Calculando los ΔE_{gK} *a posteriori* se puede simplificar la expansión (1.5) pero el costo es muy alto y la mecánica de cálculo se vuelve tediosa [53].

Además, el uso de la fórmula de Brown, expresada en (2.5), no representa una manera eficiente de llevar a cabo la selección. Esto se debe a la dificultad que implica obtener expresiones de C_{gK} para cada uno de los elementos degenerados, g , de una configuración, K . Sin embargo, como se mostrará más adelante, es posible predecir los valores de los coeficientes B_K , correspondientes a la expansión de IC en términos de configuraciones de simetría normalizadas, G_K :

$$\Psi = \sum_{K=1}^{K_x} G_K B_K . \quad (2.6)$$

Donde G_K se define como:

$$G_K = N_K \sum_{g=1}^{g_K} F_{gK} C_{gK} , \quad (2.7)$$

con:

$$B_K = \frac{1}{N_K} , \quad (2.8) \quad N_K = \sqrt{\frac{1}{\sum_{g=1}^{g_K} C_{gK}^2}} . \quad (2.9)$$

A partir de la cual podemos encontrar la correspondiente expresión de ΔE_K :

$$\Delta E_K = \frac{(E - H_{K,K})B_K^2}{(1 - B_K^2)} , \quad (2.10)$$

en la cual podemos evaluar E de la manera que se planteo para (2.5). $H_{K,K}$ puede ser aproximado por:

$$H_{K,K} = \langle D_{iK} | H | D_{iK} \rangle , \quad (2.11)$$

donde D_{iK} es cualquier determinante de K . Al llevar a cabo ésta simplificación se evita el cálculo

de las FSNE, permitiendo la evaluación de ΔE_K aun cuando $g_K \gg 1000$ y el número de determinantes $n_K \gg 100,000$.

De manera que podemos llevar a cabo un proceso de selección con error de truncamiento de manera mucho más eficiente. Poder llevar a cabo éste proceso es crucial en el caso de sistemas donde se presenta gran degeneración en los términos de la ecuación (1.5), como es el caso de átomos. No obstante, es importante resaltar que el cálculo de IC aún se llevará a cabo en términos de F_{gK} , en vez de G_K .

2.2.2 Expansión de cúmulos y predicción de coeficientes de expansión configuracionales.

Retomemos la expresión de la expansión de onda de IC en términos de determinantes de Slater:

$$\Psi^{ICC} = c_0 D_0 + \sum_{a,i} c_i^a D_i^a + \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} c_{ij}^{ab} D_{ij}^{ab} + \sum_{\substack{a<b<c \\ i<j<k}} c_{ijk}^{abc} D_{ijk}^{abc} + \dots \quad (1.4)$$

En 1962 Oktay Sinanoğlu [54] sugirió que los coeficientes $c_{ijkl\dots}^{abcd\dots}$, correspondientes a determinantes n-excitados están relacionados de manera aproximada con los coeficientes correspondientes a determinantes de menor grado de excitación.

De manera que, por ejemplo, los coeficientes de excitaciones cuádruples se pueden aproximar a partir de los coeficientes correspondientes a excitaciones dobles:

$$c_{ijkl}^{abcd} \approx c_{ij}^{ab} c_{kl}^{cd} + c_{ik}^{ab} c_{jl}^{cd} + c_{il}^{ab} c_{jk}^{cd} . \quad (2.12)$$

Para encontrar relaciones exactas y generales para evaluar los coeficientes $c_{ij\dots}^{ab\dots}$, tenemos que apoyarnos en la teoría de cúmulos acoplados (CA). En CA se parte de una función de onda expresada como:

$$\Psi = e^T D_0 , \quad (2.13)$$

donde D_0 , es un determinante de referencia, generalmente de HF. T es el operador de cúmulos

[55]:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots, \quad (2.14)$$

En (2.14) cada uno de los términos es representado en términos de coeficientes $t_{ij\dots}^{ab\dots}$, llamados amplitudes, y de operadores de creación \hat{a}_a^\dagger y destrucción \hat{a}_i :

$$T_1 = \sum_i \sum_a t_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \quad (2.15)$$

$$T_2 = \sum_{i<j} \sum_{a<b} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i, \quad (2.16)$$

$$T_3 = \sum_{i<j<k} \sum_{a<b<c} t_{ijk}^{abc} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_j \hat{a}_i, \dots \quad (2.17)$$

Si desarrollamos la exponencial en (2.13) y agrupamos términos, podemos obtener expresiones exactas que nos permiten relacionar los coeficientes del IC de la expresión (1.4), $c_{ij\dots}^{ab\dots}$, con las amplitudes de cúmulos acoplados, $t_{ij\dots}^{ab\dots}$.

$$\frac{1}{c_0} c_i^a = t_i^a, \quad (2.18)$$

$$\frac{1}{c_0} c_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a, \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{c_0} c_{ijk}^{abc} = & t_{ijk}^{abc} + t_i^a t_j^b t_k^c - t_i^a t_j^c t_k^b - t_i^b t_j^a t_k^c + t_i^b t_j^c t_k^a + t_i^c t_j^a t_k^b - t_i^c t_j^b t_k^a \\ & + t_i^a t_j^{bc} - t_i^b t_j^{ac} - t_j^a t_{ik}^{bc} + t_j^b t_{ik}^{ac} - t_j^c t_{ik}^{ab} + t_k^a t_{ij}^{bc} - t_k^b t_{ij}^{ac} + t_k^c t_{ij}^{ab} + \\ & t_i^a t_j^b t_k^c - t_i^a t_j^c t_k^b - t_i^b t_j^a t_k^c + t_i^b t_j^c t_k^a + t_i^c t_j^a t_k^b - t_i^c t_j^b t_k^a. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Mediante una serie de despejes podemos encontrar fórmulas del tipo:

$$\frac{1}{c_0} c_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + \frac{1}{c_0^2} (c_i^a c_j^b - c_i^b c_j^a), \quad (2.21)$$

$$\frac{1}{c_0} c_{ijk}^{abc} = t_{ijk}^{abc} + \frac{1}{c_o^2} (c_i^a c_{jk}^{bc} - c_i^b c_{jk}^{ac} + c_i^c c_{jk}^{ab} - c_j^a c_{ik}^{bc} + c_j^b c_{ik}^{ac} - c_j^c c_{ik}^{ab} + c_k^a c_{ij}^{bc} - c_k^b c_{ij}^{ac} + c_k^c c_{ij}^{ab}) + \frac{2}{c_o^3} (c_i^a c_j^b c_k^c - c_i^a c_j^c c_k^b - c_i^b c_j^a c_k^c + c_i^b c_j^c c_k^a + c_i^c c_j^a c_k^b - c_i^c c_j^b c_k^a). \quad (2.22)$$

De manera general:

$$\frac{1}{c_0} c_{ij\dots}^{ab\dots} = t_{ij\dots}^{ab\dots} + F(c_{ij\dots}^{ab\dots}) \quad (2.23)$$

En las expresiones del tipo (2.23) el único término desconocido es el que corresponde a la amplitud de cúmulo $t_{ij\dots}^{ab\dots}$. Para excitaciones triples y de mayor orden, las amplitudes $t_{ij\dots}^{ab\dots}$ pueden despreciarse. Lo cual se debe a que, a diferencia de los coeficientes $c_{ij\dots}^{abc\dots}$ de IC, los valores de dichas amplitudes disminuyen rápidamente con respecto al orden de excitación, por analogía con la teoría de cúmulos para gases imperfectos [54].

Antes de continuar, es importante introducir el concepto de configuraciones conectadas y desconectadas. Las configuraciones desconectadas son aquellas en las cuales la expresión (2.23) sólo contiene el término correspondiente a la amplitud de cúmulo $t_{ij\dots}^{abc\dots}$, esto es, el término $F(c_{ij\dots}^{ab\dots})$ es igual a cero. El resto de corresponde a las configuraciones conectadas, las cuales además de representar el mayor número de términos en (1.4), presentan las mayores contribuciones a la energía [16].

Por otra parte, si expresamos la función de onda (1.5) en términos de configuraciones de simetría normalizadas, definidas en (2.7):

$$\Psi = B_0 \Phi_0 + \sum_{a,i} B_i^a \Phi_i^a + \sum_{\substack{a \leq b \\ i \leq j}} B_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \sum_{\substack{a \leq b \leq c \\ i \leq j \leq k}} B_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \dots, \quad (2.24)$$

Debido al hecho de que todos los términos degenerados presentes (1.5), se han contraído a un solo término en (2.24), hemos logrado una contracción muy eficiente. La contracción se vuelve mejor cuanto mayor sea el valor de g para un determinado término en (2.24). Nótese que al pasar de espín-orbitales i, j, \dots, a, b, \dots a orbitales i, j, \dots, a, b, \dots los índices pueden ser iguales entre sí.

Uno de los fundamentos del ICS es el uso de un conjunto fórmulas para predecir el valor de los coeficientes $B_{ijk\dots}^{abc\dots}$ con la finalidad de seleccionar configuraciones mediante la fórmula de Brown (2.10). Las nuevas fórmulas fueron “adivinadas” a partir de las fórmulas correspondientes para calcular los coeficientes $c_{ijk\dots}^{abc\dots}$ [16]. Por ejemplo, para predecir el coeficiente B_{ijk}^{abc} en el que no haya signos de igual y todas las degeneraciones sean igual a uno, se puede hacer uso de las mismas fórmulas que se utilizarían para calcular los coeficientes $c_{ijk\dots}^{abc\dots}$.

En el otro extremo, cuando $i=j=k$, $a=b=c$, para calcular los coeficientes B_{iii}^{aaa} se recurre a (2.22) y la expresión que se obtiene es:

$$\frac{1}{B_0} B_{iii}^{aaa} = \hat{B}_{iii}^{aaa} + \frac{1}{B_o^2} B_i^a B_{ii}^{aa} - \frac{2}{B_o^3} B_i^a B_i^a B_i^a. \quad (2.25)$$

En la ecuación (2.25) la amplitud t_{iii}^{aaa} , que corresponde al coeficiente irreducible \hat{B}_{iii}^{aaa} en la notación de Sinanoğlu, será despreciado para poder obtener el correspondiente valor de B_{iii}^{aaa} . Para tres índices ocupados hay un total de cuatro posibilidades: ijk , ijj , ijj , iii . De manera análoga, existen cuatro posibilidades abc , abb , aab y aaa para los índices virtuales, con lo cual resulta un total de 16 combinaciones posibles para 16 fórmulas de los coeficientes de excitaciones triples de (2.24).

En general, para excitaciones de orden q , habrá $2^{q-1} \cdot 2^{q-1} = 2^{2q-2}$ posibilidades. Si $q = 6$, el número de fórmulas es $2^{10} = 1024$, requiriendo un código de aproximadamente 64,000 líneas compactas de Fortran. Obviamente dicho código sólo puede ser generado por un programa de cómputo [16], y $q = 6$ representa el límite actual de los programas ATMOL y AUTOCL, tanto para átomos como para moléculas.

Cuando $q = 8$ se obtienen más de 4 millones de líneas de Fortran. Sin embargo, tanto para la mayoría de las aplicaciones atómicas, como para moléculas con grupos abelianos (no más de dos índices iguales) el número de fórmulas se reduce a proporciones manejables. Aunque su discusión y uso eventual será pospuesto para investigaciones futuras.

De ésta manera, podemos evaluar la fórmula de Brown para el caso de las configuraciones G_K desconectadas, pero no para las configuraciones conectadas. Esto se debe a que para éstas, el único término que aparece en la ecuación (2.13) es el que corresponde al coeficiente irreducible de Sinanoğlu. Por lo tanto, aún tenemos que encontrar un criterio similar al que proporciona la fórmula de Brown para seleccionar las configuraciones conectadas.

2.2.3 Criterio de selección para configuraciones conectadas.

En los inicios de IC-Seleccionado se propuso como criterio de selección de las configuraciones conectadas de orden n , el producto de los números de ocupación $P(q, K)$ (ecuación 2.27), con muy buenos resultados [16]. De manera que, aunque no se contaba con un criterio que diera cuenta de manera cuantitativa del error de truncamiento de energía de esta selección, un (costoso) posterior análisis de sensibilidad realizado de manera sistemática permitía tener control sobre esta situación y dar cuenta del error de truncamiento de la energía.

Sin embargo, en fecha reciente [54], se propuso utilizar una modificación de la fórmula de Brown que sirviera como criterio de selección semi-cuantitativo de las configuraciones conectadas. Dicha fórmula está dada por:

$$\Delta E_K^{pseudoenergía} = (E - H_{K,K})P(q, K), \quad (2.26)$$

$$P(q, K) = \prod_{i=1}^q n_{K,i}, \quad (2.27)$$

donde $n_{K,i}$ es el número de ocupación del orbital natural de orden i en la configuración K con orden de excitación q . La cantidad $\Delta E_K^{pseudoenergía}$, dada por (2.26) tiene unidades de energía, pero su poder predictivo directo es cuantitativamente limitado, ya que su error puede llegar al 100,000 por ciento, aunque, en general, es mucho menor. Debido a lo anterior, dicha cantidad se considera una pseudoenergía, la cual forma parte de un nuevo criterio de selección, el criterio de las pseudoenergías. Sin embargo, un error consolidado de 10^{-9} u. a. garantiza un error real menor a un microHartree.

En la práctica, el criterio de las pseudoenergías proporciona un criterio de selección confiable y mucho más eficiente que el simple criterio sugerido por (2.27) [16].

A lo largo de éste capítulo se expuso la necesidad de llevar a cabo una selección de los términos a incluir en la función de onda de IC. Se plantearon diversas maneras de llevar esto a cabo, poniendo énfasis en la necesidad de contar con métodos eficaces y eficientes que además den como resultado estimaciones cuantitativas de los errores de truncamiento a la energía resultantes de dicha selección. Después, se desarrollaron los fundamentos básicos de la metodología de ICS empleada en éste trabajo. En la cual, mediante el uso de la fórmula de Brown y una modificación de ella, se pueden obtener estimaciones cuantitativas y confiables de los errores de truncamiento debidos al proceso de selección de configuraciones. Además, dicha selección se lleva a cabo sobre conjuntos de configuraciones degeneradas, lo cual hace más eficiente el proceso.

Capítulo 3.

El método de Interacción de Configuraciones seleccionado por partes.

El fundamento de ICS es escoger un subespacio, S , de un espacio de configuraciones M que represente, por ejemplo, una función de onda de ICC, que contenga el conjunto de configuraciones que contribuyen de manera más importante a la energía [17]. La elección de dicho conjunto se lleva a cabo mediante el uso de las ecuaciones (2.10) y (2.26).

Las contribuciones individuales a la energía de cada una de las configuraciones descartadas, calculadas mediante la fórmula de Brown o sus modificaciones, se acumulan en un error de truncamiento ΔE , con su consiguiente incertidumbre asociada δE .

Por lo tanto, la energía de M puede ser representada como:

$$E_M = E_S + \Delta E + \delta E. \quad (3.1)$$

donde, el valor de E_S se calcula resolviendo el correspondiente problema de valores propios:

$$H^S C = E_S C. \quad (3.2)$$

El ICS muestra que el número de configuraciones que incluyen el espacio de configuraciones seleccionado, S , sigue siendo tan grande que resulta complicado hacer uso de las técnicas habituales de resolver el correspondiente problema de valores propios (entre las cuales la más utilizada la representa el denominado método de Davidson [57-60] y sus modificaciones). Por tanto, es necesario el uso de una técnica diferente que nos permita llevar a cabo dicha tarea.

La técnica que hace posible evaluar el correspondiente problema de valores propios viene dado por el método de ICS-por partes (ICSPP) [17], que también se denomina método de selección-divide-y-conquista para cálculos de IC. A continuación, se desarrollan las ideas principales de ICSPP.

Brevemente, ICSPP consiste en resolver el problema planteado en (3.2) llevando a cabo la división del espacio de configuraciones S en d subespacios, denominados $S_0, S_1, S_2, \dots, S_r$. Los componentes de cada subespacio son seleccionados en base a los mismos criterios de ICS. De una manera tal que el espacio formado por la unión de S_0 y S_1 (que llamaremos espacio S_{01} , cuya dimensión es igual a $d_0 + d_1$) contenga el mayor número posible de configuraciones que contribuyen de manera más importante a la energía. El resto de los subespacios, que denominaremos S_r , están conformados con configuraciones cuyas contribuciones energéticas sean cada vez menores.

Además, el tamaño de cada uno de los subespacios se elige de acuerdo a criterios relacionados tanto con la cantidad de los recursos de hardware que se dispone como en una estimación del tiempo que tomará llevar a cabo el cálculo. De tal forma que dicha selección permita obtener el mejor resultado posible en un período de tiempo adecuado.

Una vez seleccionado el subespacio S_{01} , se procede a resolver el problema de valores propios dentro de éste subespacio:

$$H^{S_0+S_1} C^{0+1} = E^{0+1} C^{0+1}. \quad (3.3)$$

Después de terminado el cálculo, el vector de coeficientes en S_1 (la parte que corresponde a los valores de la solución de (3.2) en el subespacio S_1) se congela, es decir, el valor de dichos coeficientes se mantiene fijo durante el resto del cálculo, lo que es equivalente a contraer dicho subespacio a un espacio unidimensional, u_1 . Posteriormente, se procede a agregar los términos que corresponden al subespacio S_2 , de manera que tenemos un espacio de dimensión $d_0 + 1 + d_2$, cuyo problema de valores propios está dado por:

$$H^{S_0+u_1+S_2} C^{0+u_1+2} = E^{0+u_1+2} C^{0+u_1+2}. \quad (3.4)$$

El problema de valores propios (3.4) se resuelve y se repite lo hecho en el primer paso, esto es, se congelan los coeficientes de S_2 y se agregan los términos correspondientes a S_3 . El proceso se repite hasta incluir a todos los subespacios de S .

3.1 Criterios de selección de los subespacios de S .

3.1.1 Criterios de Energía y pseudoenergía.

Mediante el uso de la fórmula de Brown, ecuación (2.10), se lleva a cabo el proceso de selección de las configuraciones de simetría normalizadas, G_k , desconectadas que formarán parte de cada uno de los subespacios de S .

De manera tal que el subespacio S_a ($a = 0, 1, 2, \dots, R$) debe incluir todas aquellas G_k desconectadas, cuya contribución a la energía sea mayor que el valor de cierto umbral de energía, $T_a^{energía}$:

$$|\Delta E_K| > T_a^{energía}. \quad (3.5)$$

Además de imponer la condición de que los umbrales sean cada vez menores:

$$T_0^{energía} \geq T_1^{energía} \geq T_2^{energía} \geq \dots \geq T_R^{energía}. \quad (3.6)$$

Por otra parte las configuraciones desconectadas de cada S_a son escogidas en base al criterio de pseudoenergía que representa la ecuación (2.26). De tal manera que el criterio de selección viene dado por:

$$|\Delta E_K^{pseudoenergía}| > T_a^{pseudoenergía}, \quad (3.7)$$

con la condición adicional

$$T_0^{pseudoenergía} \geq T_1^{pseudoenergía} \geq T_2^{pseudoenergía} \geq \dots \geq T_R^{pseudoenergía}. \quad (3.8)$$

3.1.2 Criterios de momento angular.

Otro criterio adicional, igual de importante que los anteriores, es el que viene dado por el máximo número de momento angular (ℓ) de los armónicos esféricos presentes en la base de orbitales ocupados de una determinada G_k .

Dicho criterio viene dado por:

$$T_a^\ell = \frac{1}{\ell_a}, \quad (3.9)$$

sujetos a la condición de que

$$T_0^\ell \geq T_1^\ell \geq T_2^\ell \geq \dots \geq T_R^\ell. \quad (3.10)$$

Capítulo 4.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El estudio teórico de propiedades atómicas de interés químico, como lo son las energías de ionización y las afinidades electrónicas, representa un campo de interés dentro de la química cuántica. Una de las causas de lo anterior es que la mayoría de los cálculos de ésta disciplina se llevan a cabo utilizando bases de orbitales cuyos parámetros han sido optimizados para reproducir de la mejor manera éste tipo de propiedades [61-63], además de otras.

Hace poco más de dos décadas hicieron su aparición una serie de métodos cuya finalidad es reproducir datos termoquímicos con un grado de exactitud sea superior a la denominada exactitud química ($1 \text{ kcal/mol} \approx 50 \text{ meV}$) [64-68]. Su objetivo es contar con métodos que permitan el estudio de sistemas químicos de difícil acceso a las técnicas experimentales, tales como los estados de transición de una reacción química. Una prueba fundamental de dichos métodos es la determinación de EI, AE y energías de atomización de un conjunto de átomos y moléculas pequeñas. Aunque el objetivo de éste trabajo no es el desarrollo de éste tipo de métodos, lo anterior se menciona con el fin de mostrar la importancia del cálculo teórico de AE y EI.

La causa por la cual el cálculo de EI y AE, ya sea de sistemas atómicos o moleculares, representa una prueba importante para cualquier método de estructura electrónica, es que el cambio en el número de electrones que sufre el sistema, en la gran mayoría de los casos, provoca que la cancelación de errores que se presenta en otro tipo de estudios se minimice [31, 67, 68]. Por lo anterior, es necesario tomar en cuenta de la mejor manera posible los efectos debidos a la correlación electrónica. Asimismo, con el fin de obtener resultados comparables con resultados experimentales es necesario incorporar los efectos de la masa finita del núcleo, efectos relativistas y de electrodinámica cuántica.

Además, el grado de exactitud alcanzado por los resultados experimentales es de tal magnitud que permite tomarlos como referencia adecuada, aunque un resultado con un alto grado de exactitud permitiría poner a prueba incluso tales resultados.

Aunque no lo pareciera, aún en el caso de los elementos del segundo período el cálculo de AE y EI de gran exactitud resulta una tarea complicada. Debido a que además de tener que llevar a cabo las correcciones antes mencionadas, es necesario tomar en cuenta una serie de características que presentan éste tipo de sistemas (entre los cuales podemos destacar los efectos de cuasi-degeneración entre los orbitales s y p), que han sido estudiadas de manera amplia a lo largo de muchos años [56],

De manera particular, el estudio de los iones negativos, es de suma importancia debido a que en éste tipo de sistemas los efectos relacionados con la correlación electrónica crecen de manera considerable [31]. La presencia de dichos efectos provoca que para obtener valores con una exactitud superior a 1 meV, los resultados de las respectivas energías tengan que recuperar hasta el 99.98% de la energía de correlación [23]. Sin embargo, llevar a cabo tal tarea resulta complicado para casi cualquier método de estructura electrónica.

La aparición de los efectos mencionado en el párrafo anterior se puede entender de manera cualitativa, como consecuencia de la presencia de una carga negativa que tiene que estabilizarse de alguna manera. De forma tal que la distribución de la densidad electrónica del sistema se modifica de manera notable.

El boro tiene el valor más pequeño de AE (279.723(25) meV) y el segundo menor valor de EI, (8298.0224(27) meV) entre los elementos del segundo período. Una de sus características más interesantes es la capacidad de formar una serie hidruros, denominados boranos, que representan una serie de compuestos exóticos cuyo estudio estructural le valió recibir el premio Nobel de Química a William N. Lipscomb, en el año de 1976.

Como se mencionó en la introducción no existe en la literatura un resultado teórico que prediga el valor de su EI con una exactitud mejor a 0.8 meV (6.4 cm^{-1}), aunque en el caso de su AE el valor dado por Froese Fischer [25] presenta un diferencia de 0.2 meV, ellos reportan una incertidumbre de 2 meV en dicha predicción.

Con el objeto de conocer el poder predictivo de las versiones actuales de ATMOL y AUTOCL, esto es, su grado de exactitud en el cálculo de propiedades atómicas de interés químico, se decidió evaluar la EI y la AE del boro neutro.

Se llevaron a cabo cálculos no relativistas de ICSPP de los estados fundamentales del B, y de sus iones B^+ y B^- , con los cuales se procedió a evaluar los valores de EI y AE como las respectivas diferencias de energía. Con el fin de comparar con los valores experimentales dichos resultados serán corregidas con “factores lineales” que toman en cuenta los efectos relativistas y de electrodinámica cuántica.

Capítulo 5.

METODOLOGÍA

A continuación se describe la metodología empleada para calcular los valores de energía no relativistas para los sistemas $B^+ \ ^1S$, $B \ ^2P$, y $B^- \ ^3P$ que son considerados equivalentes a las de los correspondientes cálculos de ICC. También se presentan ciertos avances que se lograron durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

La obtención de cada una de las energías mencionadas se llevó a cabo siguiendo una serie de pasos cuyo fin es tener los componentes necesarios para poder hacer uso del método de ICS. De manera tal que podamos construir una lista de configuraciones que represente la función de onda de ICC con un error de truncamiento calculado no mayor a un microHartree. Esto se llevo a cabo utilizando el programa AUTOCL, cuya función principal es generar de manera automática y general listas de configuraciones, tanto para cálculos de IC no relativistas como relativistas. También durante éste proceso se producen los elementos necesarios para llevar a cabo un cálculo de ICSPP, el cual se llevara a cabo mediante el programa ATMOL. Dicha secuencia consta de los siguientes pasos:

1) *Obtención de una función de onda de HF razonable para los estados fundamentales del $B^+ \ ^1S$, $B \ ^2P$, y $B^- \ ^3P$.*

Dentro de éste apartado cabe mencionar el desarrollo de dos pequeños programas de cómputo. Estos programas permitieron la búsqueda sistemática de la mejor función de HF posible para un tamaño de funciones de base de tipo Slater considerablemente pequeño (4 orbitales de tipo "s" para B^+ , 4 orbitales de tipo "s" y 3 orbitales de tipo "p" para B, 5 orbitales de tipo "s" y 4 orbitales de tipo "p" para B^-). La búsqueda de dicha función de onda se llevo a cabo dentro de la capacidad del programa de cálculo ATOMSCF, cuya finalidad la realización de cálculos de HF.

2) Optimización de los parámetros no lineales asociados a orbitales de tipo Slater, con un tratamiento de IC-SD dentro de un espacio de interacción de orden 1.

Entre los avances más importantes logrado en éste aspecto destacan la manera en la cual se lleva a cabo la optimización de la base. En dicho procesos se hizo uso de una función de onda de IC-SD dentro de un espacio de interacción de orden 1 “completa”, en el sentido de que contenga todo tipo de excitaciones simples y dobles que puedan producirse. Esto representa un esquema totalmente diferente al proceso de optimización que se llevaba a cabo dentro del grupo de trabajo, ya que dicho proceso se llevaba a cabo tomando en cuenta solamente cierto de excitaciones (por ejemplo, únicamente excitaciones de la capa de valencia). El nuevo procedimiento permite entre otras cosas obtener una mejor representación del sistema.

Además, éste esquema permite disminuir de manera muy importante el problema de la dependencia cuasi-lineal entre el conjunto de las funciones de base. Esto repercute en el hecho de que se puedan representar de buena manera los coeficientes de expansión de la base de orbitales como variables de precisión doble. El poder lograr esto evita el uso de una serie de variables de precisión cuádruple, que si bien están bien incorporadas en ATMOL su uso incrementa de manera considerable el tiempo de cálculo requerido para cada proceso de optimización.

Para producir los respectivos conjuntos de bases utilizados en los cálculos finales, se produjeron dos pequeños programas que tienen como objetivo la construcción sistemática de bases de orbitales que contenga el conjunto más adecuado de los exponentes orbitales. De manera tal, que se puedan obtener los mejores resultados, tanto para la energía del sistema, como para los coeficientes de expansión. Éste proceso se llevó a cabo mediante la inclusión de una nueva función de base cuyo exponente orbital provoque la mayor disminución en la energía, lo cual se decidió tomando en cuenta los resultados de una serie de cálculos rápidos de optimización. En el caso de existir varios exponentes orbitales que representen la misma ganancia de energía, se eligió aquel que permite tener los coeficientes de expansión más bajos.

Lo anterior permitió construir conjuntos de funciones de base cada vez mejores y de mayor tamaño. Lo cual es importante si se toma en cuenta que la inclusión de un mayor número de términos, en general, resulta en tener un menor ETB.

El uso de estos programas permite construir bases de hasta 80 orbitales, después de lo cual se usó otra estrategia. Tal estrategia consiste en agregar conjuntos de orbitales, esto es, se añadió en cada secuencia de optimización un orbital de distinto momento angular, eligiendo los valores de los exponentes orbitales de “manera artesanal”, esto es, eligiendo dichos valores cuidadosamente, en base a la experiencia. Procurando que dichos valores no interfieran con los valores de los exponentes orbitales de las FTS de menor número cuántico principal.

Cabe mencionar que la optimización de la base de orbitales representa el paso que toma más tiempo dentro de la preparación del cálculo. Es requisito indispensable poner mucha atención y cuidado en el proceso, esto se debe a que, como hemos señalado con anterioridad, tener un buen conjunto de orbitales repercute en tener buenos resultados, y aunque el presente trabajo representa un avance muy importante para agilizar el proceso de una manera más eficiente su completa automatización es deseable.

3) Cálculo de HF definitivo con la base final.

Esto tiene como objetivo la obtención de una función de referencia más adecuada para llevar a cabo los siguientes pasos dentro de la metodología de cálculo. Debido a que en algunos casos es de suma importancia tener una muy buena FSNE de referencia, ya que esto permite obtener un resultado que de otra manera sería mucho más tardado de obtener. Cuando es necesario mejorar dicha referencia éste paso es indispensable, de otra manera éste paso es opcional.

4) Cálculo de orbitales naturales.

Ésta parte es imprescindible, ya que nos permite obtener un conjunto de orbitales y valores propios (los números de ocupación). Los cuales se utilizarán tanto para llevar a cabo la selección de las configuraciones incluidas en la lista maestra, como de las que se incorporan en cada subespacio del ICSP.

La obtención de los orbitales naturales se llevo a cabo a nivel de IC-SD completo. En cada uno de los casos el proceso se repitió al menos una vez con el fin de obtener los mejores valores posibles. Además para el B⁺ y el B un último cálculo se llevo a cabo incluyendo en la función de onda términos correspondientes a excitaciones triples, dentro de una base de orbitales de aproximadamente un cuarto del tamaño de las respectivas bases del IC-SD.

Cabe mencionar que los valores de energía obtenidos también son útiles, para tener una idea de lo que podemos esperar del resultado final y la contribución a la energía de la inclusión de excitaciones de grado superior a 2.

5) Cálculo de Integrales atómicas y de los coeficientes de acoplamiento angulares del sistema.

Éste paso es prerequisite para las siguientes partes de la metodología. Permite guardar en disco los datos necesarios para el cálculo de los elementos de matriz que se requieren para llevar a cabo el proceso de selección de configuraciones.

6) Cálculo de coeficientes de las excitaciones simples y dobles que se utilizarán para calcular los coeficientes de excitaciones triples y de más alto grado (excitaciones triples y cuádruples en B^+ ; triples, cuádruples y quintuples en el caso de B y hasta excitaciones séxtuples en el caso de B^-).

Éste es un paso muy similar al anterior. Es de extrema importancia porque a partir de estos coeficientes podemos llevar a cabo el cálculo *a priori* de las contribuciones a la energía del sistema de las configuraciones desconectadas.

7) Construcción de la lista de configuraciones con excitaciones triples y de más alto grado.

Éste paso corresponde a la aplicación del método de ICS para la construcción de lista de configuraciones que será utilizada en el cálculo de ICSP. Lo importante de mencionar es que en base a todo lo calculado en los pasos anteriores, podemos llevar a cabo el cálculo de las contribuciones a la energía de cada una de las configuraciones de simetría normalizadas.

En un primer cálculo, los valores de dichas energías se guardan en un archivo. De manera tal que en un segundo cálculo podemos variar cada uno de los umbrales que se mencionaron en los capítulos anteriores. Dichos criterios junto a criterios de costo-efectividad, que impiden incluir aquellas configuraciones que cuestan mucho trabajo calcular, y contribuyen muy poco a la energía del sistema permiten decidir el tamaño de la lista de configuraciones final y el grado de exactitud que tendrá.

Los criterios de costo-efectividad permiten descartar configuraciones cuya degeneración puede ser hasta de decenas de miles expresadas en términos de cientos de millones de determinantes. En cada caso se escogieron conjuntos de umbrales que permiten producir una lista de configuraciones que represente al ICC con un error de truncamiento de aproximadamente un microHartree o menos.

6) *Cálculo del ICSP.*

La parte más importante de ésta sección consiste en escoger el conjunto de valores para cada uno de los umbrales que servirán para definir el tamaño de cada uno de los subespacios en los cuales se dividirá el espacio de funciones que contiene la lista de configuraciones producto del paso anterior. De suma importancia es la selección del subespacio S_{01} , el cual debe ser optimizado lo más posible, entendiéndose por esto que dicho subespacio deber estar conformado de tal manera que de cuenta de la mayor parte de la energía del sistema, con el menor número de términos posibles. Lo deseable es que el eigenvalor dentro del espacio S_{01} difiera en menos de 100 microHartree del valor final de la energía del ICSP, con un valor de S_{01} de preferencia no mayor a 800, 000 términos. Y cuyo tamaño se elige llevando a cabo un análisis de sensibilidad. De la correcta elección de S_{01} depende la calidad de la energía obtenida [17].

Capítulo 6.

RESULTADOS

En las tablas I, II y III, y los gráficos 1, 2 y 3 se muestran, de manera respectiva, los resultados de energía de IC-SD dentro de un espacio de interacción de orden 1 para los estados fundamentales de B^+ , B y B^- para distintos tamaños de base, así como la contribución a la energía correspondiente al aumento en el tamaño de la base que representan. Dichos resultados se produjeron como producto del proceso de optimización de la base de orbitales, y tienen como propósito mostrar uno de los dos criterios utilizados para truncar el tamaño de la base: el que corresponde a la convergencia de la contribución a la energía de IC-SD con respecto al número de orbitales en la base.

De manera que, en base al estudio de las tablas y gráficos mencionados, se determinó truncar el tamaño de las bases a un tamaño en el cual un cambio igual en el número de funciones de la base tuviera cuantitativamente el mismo efecto en el resultado de la energía obtenida, esto se logró hasta un nivel donde un incremento en el número de funciones de base contribuye entre 3 y 4 microHartree (menos de 1 cm^{-1}). Esto tiene como finalidad que los resultados obtenidos para la EI y de AE del boro, no se vean afectados por un desbalance en el tamaño de las bases utilizadas, lo cual se ha subrayado en varios estudios como un factor importante principalmente en el estudio de AE [69-70].

Al observar las gráficas podemos notar que el grado de convergencia en el caso del B^+ es mayor con respecto al B y el B^- , por lo cual aunque el tamaño de la base utilizada en éste caso es considerablemente menor en términos del número de orbitales en la funciones de base, 252 contra 294, el hecho de que la contribución que representaría un aumento mayor en el número de funciones de base es menor al umbral establecido con anterioridad, decidimos truncar la base del B^+ hasta este punto.

Tabla I. Tamaño de la bases de orbitales utilizado en la optimizada a nivel de IC-SD del $B^+ 1S$, energía de IC-SD de cada conjunto de base, número de orbitales presentes en cada base y contribución a la energía de IC-SD que representa el aumento de la base. Con respecto a la primera columna 654321 representa una base con la siguiente cantidad de orbitales 6s5p4d3f2g1h, y por cada renglón en dirección descendente se agrega un orbital de cada momento angular, de manera que la expresión 2221201918171615141312111098765432, presente en el último renglón representa una base 22s21p20d19f18g17h16i15k14l13m12n11o10q9r8t7u6v5w4x3y2z.

$l_{\text{máx}}$	Número de orbitales	Base de cálculo	Energía de IC-SD (u.a.)	ΔE ($\mu\text{u.a.}$)
5	21	6 5 4 3 2 1	-24.3434821	
6	28	7 6 5 4 3 2 1	-24.3441344	652.310
7	36	8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3444521	317.654
8	45	9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3446303	178.169
9	55	10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3447368	106.521
10	66	1110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3448062	69.445
11	78	121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3448535	47.278
12	91	13121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3448858	32.269
13	105	1413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3449098	24.051
14	120	151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3449267	16.844
15	136	16151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3449390	12.387
16	153	1716151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3449489	9.879
17	171	181716151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3449563	7.395
18	190	19181716151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3449623	5.975
19	210	2019181716151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3449673	4.964
20	231	212019181716151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	-24.3449710	3.719
20	252	22212019181716151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2	-24.3449740	2.985

Figura 1. Convergencia de la energía de IC-SD en unidades atómicas (u.a.) del ion $B^+ 1S$, respecto al número de orbitales presentes en la base de cálculo.

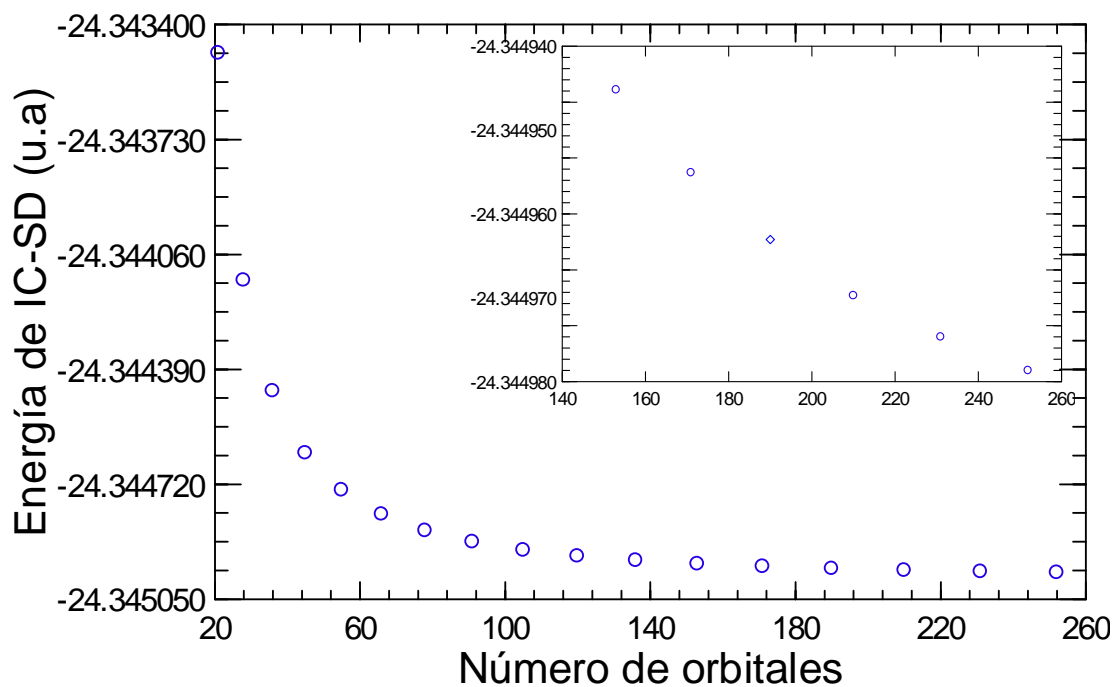


Tabla II. Tamaño de la bases de orbitales utilizado en la optimizada a nivel de IC-SD de B^2P , energía de IC-SD de cada conjunto de base, número de orbitales presentes en cada base y la contribución a la energía que representa el aumento de la base. Donde 6 5 4 3 2 1 representa una base con la siguiente cantidad de orbitales 6s5p4d3f2g1h, y por cada renglón que en dirección descendente se agrega un orbital de cada momento angular, de manera que la expresión 242322212019181716151413121110 9 8 7 6 5 4, presente en el último renglón representa una base 24s23p22d21f20g19h18i17k16l15m14n13o12q11r10t9u8v7w6x5y4z

Base de cálculo	Número de orbitales	Energía de IC-SD (u.a.)	ΔE (μ .a.)
6 5 4 3 2 1	21	-24.6440219	3528.4493
7 6 5 4 3 2 1	28	-24.6459737	1951.7311
8 7 6 5 4 3 2 1	36	-24.6467476	773.9560
9 8 7 6 5 4 3 2 1	45	-24.6471322	384.5969
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	55	-24.6473457	213.5322
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	66	-24.6474791	133.3816
12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	78	-24.6475705	91.3870
13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	91	-24.6476277	57.2408
14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	105	-24.6476673	39.5215
15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	120	-24.6477003	33.0345
16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	136	-24.6477215	21.1803
17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	153	-24.6477390	17.5530
18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	171	-24.6477529	13.8967
19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	190	-24.6477643	11.3686
20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	210	-24.6477734	9.0912
21 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	231	-24.6477816	8.1705
22 21 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2	252	-24.6477865	4.9162
23 22 21 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3	273	-24.6477904	3.9620
24 23 22 21 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4	294	-24.6477935	3.0978

Figura 2. Convergencia de la energía de IC-SD del B^2P en unidades atómicas (u.a.), respecto al número de orbitales presentes en la base de cálculo.

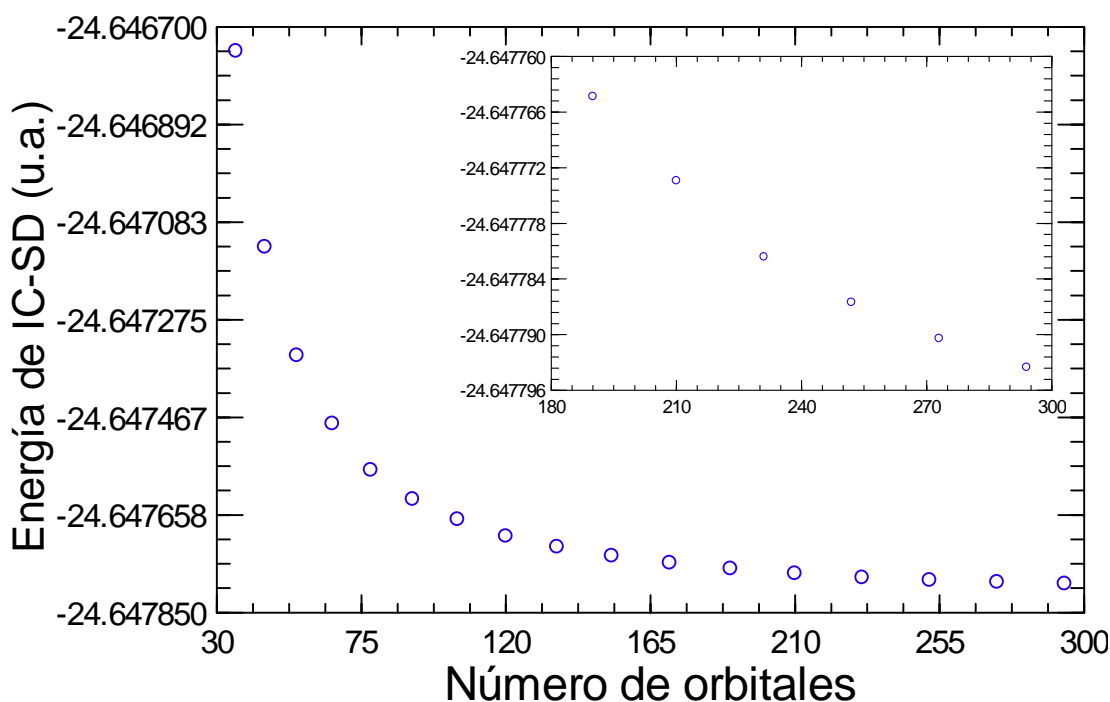
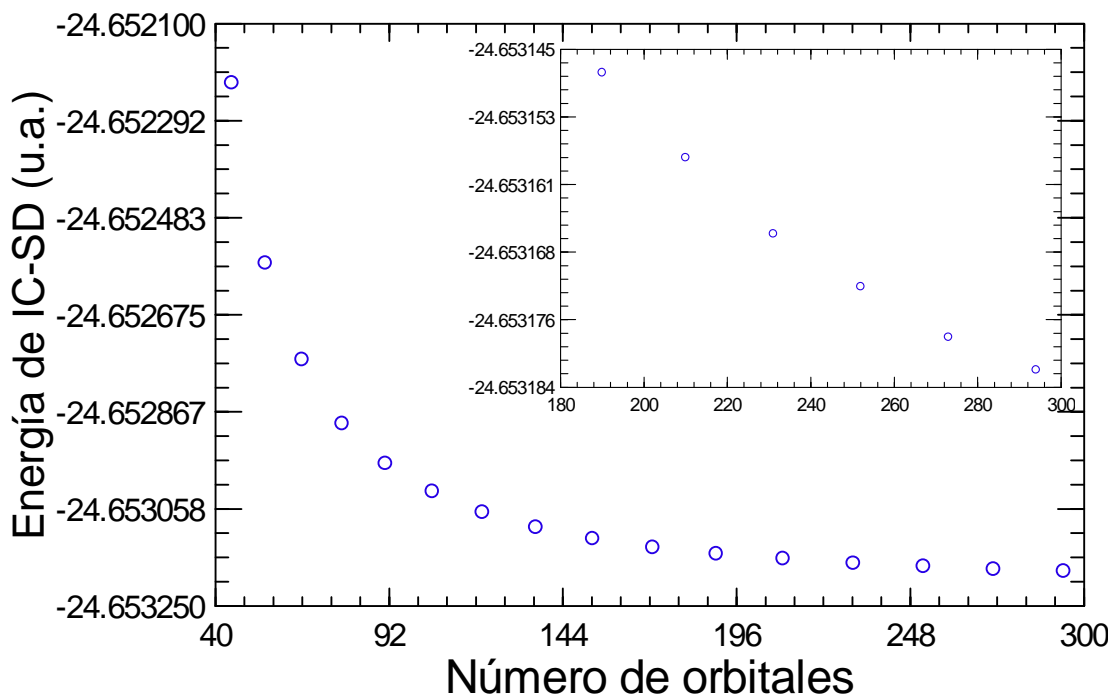


Tabla III. Tamaño de la bases de orbitales utilizado en la optimizada a nivel de IC-SD de $B^{-3}P$, energía de IC-SD de cada conjunto de base, número de orbitales presentes en cada base y la contribución a la energía que representa el aumento de la base. Donde 6 5 4 3 2 1 representa una base con la siguiente cantidad de orbitales 6s5p4d3f2g1h, y por cada renglón que en dirección descendente se agrega un orbital de cada momento angular, de manera que la expresión 242322212019181716151413121110 9 8 7 6 5 4, presente en el último renglón representa una base 24s23p22d21f20g19h18i17k16l15m14n13o12q11r10t9u8v7w6x5y4z.

Base de cálculo	Número de orbitales	Energía de IC-SD (u.a.)	ΔE (μ .a.)
6 5 4 3 2 1	21	-24.6468908	10240.26
7 6 5 4 3 2 1	28	-24.6499868	3095.92
8 7 6 5 4 3 2 1	36	-24.6515944	1607.69
9 8 7 6 5 4 3 2 1	45	-24.6522174	623.00
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1	55	-24.6525734	355.99
1110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	66	-24.6527643	190.87
121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	78	-24.6528903	126.05
13121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	91	-24.6529693	78.94
1413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	105	-24.6530244	55.14
151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	120	-24.6530657	41.28
16151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	136	-24.6530954	29.71
1716151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	153	-24.6531178	22.39
181716151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	171	-24.6531351	17.28
19181716151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	190	-24.6531477	12.58
2019181716151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	210	-24.6531575	9.86
212019181716151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2 1	231	-24.6531663	8.75
22212019181716151413121110 9 8 7 6 5 4 3 2	252	-24.6531724	6.14
2322212019181716151413121110 9 8 7 6 5 4 3	273	-24.6531782	5.75
242322212019181716151413121110 9 8 7 6 5 4	294	-24.6531820	3.87

Figura 3. Convergencia de la energía de IC-SD del ion $B^{-3}P$ en unidades atómicas (u.a.), respecto al número de orbitales presentes en la base de cálculo.



Por otra parte, en el caso del B^- se decidió detener el proceso de optimización cuando dicho proceso se convirtió en una tarea complicada de llevar a cabo (por el tiempo que toma). Sin embargo, si se comparan los resultados del B^- con los del B , se puede apreciar que el grado de convergencia alcanzado en cada uno de los casos es similar, esto puede observarse mejor en la tabla IV. Lo anterior justifica el hecho de utilizar el mismo tamaño de la base para llevar a cabo los respectivos cálculos de ICSP.

Tabla IV. Tamaño de la base de orbitales y contribución a la energía de IC-SD del B^2P y B^-3P del subconjunto de funciones de base incorporadas en cada paso de optimización en microHartree

Número de orbitales	$\Delta E B^2P$ ($\mu\text{a.}$)	$\Delta E B^-3P$ ($\mu\text{a.}$)
136	21.18	29.71
153	17.55	22.39
171	13.90	17.28
190	11.37	12.58
210	9.09	9.86
231	8.17	8.75
252	4.92	6.14
273	3.96	5.75
294	3.10	3.87

El hecho de utilizar conjuntos de base de igual tamaño, tanto para el átomo neutro como para el ión negativo, no es una práctica común al calcular AE, ya que, generalmente, se aumenta el número de funciones primitivas para calcular la energía del ión negativo. La manera más común de llevar a cabo esto es partir del mismo conjunto de funciones de base del átomo neutro y agregar un número adecuado de denominadas funciones *difusas* [62, 69-70], y posteriormente llevar a cabo las correspondientes estimaciones del ETB, con el fin de que los resultado no se vean afectados por el desbalance en el tamaño de las bases.

El segundo criterio tomado en cuenta fue el valor máximo de momento angular, $l_{\text{máx}}$, presente en cada una de las bases. En la tabla V se muestran las contribuciones a la energía dentro de un espacio completo de IC-SD para los estados fundamentales del B^+ , B y B^- , donde se observa de manera clara, la convergencia a un nivel mejor que el microHartree en cada uno de los casos, lo cual para nuestros fines es más que suficiente. De tal manera, que en base a éste análisis se determinó incluir funciones de base con un valor máximo de momento angular igual a 20.

Tabla V. Máximo número de momento angular de las funciones de base, energía de IC-SD de $B^+ 1S$, $B^+ 2P$ y $B^+ 3P$ dentro del correspondiente conjunto de funciones de base y contribución a la energía de IC-SD del subconjunto de funciones de base correspondientes un determinado valor de l .

$l_{\text{máx}}$	Energía de IC-SD (u.a.)	ΔE ($\mu\text{u.a.}$)	Energía de IC-SD (u.a.)	ΔE ($\mu\text{u.a.}$)	Energía de IC-SD (u.a.)	ΔE ($\mu\text{u.a.}$)
1	-24.33856032	83196.16	-24.61681580		-24.61143503	
2	-24.34298943	4429.11	-24.64502667	28210.88	-24.64888021	37445.17
3	-24.34413385	1144.42	-24.64824666	3219.98	-24.65380133	4921.13
4	-24.34454973	415.88	-24.64908571	839.05	-24.65492532	1123.99
5	-24.34473478	185.05	-24.64941736	331.65	-24.65534278	417.45
6	-24.34482886	94.08	-24.64957566	158.30	-24.65553616	193.39
7	-24.34488125	52.39	-24.64966080	85.14	-24.65563806	101.90
8	-24.34491257	31.32	-24.64971049	49.70	-24.65569682	58.76
9	-24.34493225	19.68	-24.64974126	30.77	-24.65573276	35.94
10	-24.34494505	12.80	-24.64976101	19.75	-24.65575580	23.04
11	-24.34495358	8.53	-24.64977415	13.14	-24.65577096	15.16
12	-24.34495944	5.85	-24.64978318	9.03	-24.65578133	10.38
13	-24.34496349	4.05	-24.64978931	6.13	-24.65578843	7.09
14	-24.34496635	2.86	-24.64979362	4.30	-24.65579361	5.18
15	-24.34496837	2.02	-24.64979665	3.03	-24.65579715	3.54
16	-24.34496967	1.31	-24.64979892	2.28	-24.65579973	2.58
17	-24.34497062	0.94	-24.64980056	1.64	-24.65580152	1.79
18	-24.34497128	0.67	-24.64980172	1.16	-24.65580281	1.29
19	-24.34497170	0.41	-24.64980241	0.69	-24.65580370	0.90
20	-24.34497191	0.21	-24.64980296	0.55	-24.65580432	0.62

En las gráficas 4, 5 y 6 se muestra por separado la convergencia angular de las energías de IC-SD, del B^+ , B y B^- , respectivamente, con una ampliación correspondiente a los 5 últimos valores de la tabla V. Con el fin de observar de manera gráfica la convergencia alcanzada en cada uno de los casos.

Figura 4. Convergencia de la energía de IC-SD en unidades atómicas (u.a.) del ion $B^+ 1S$, respecto al máximo

número de momento angular ($\ell_{\text{máx}}$) de las funciones de base.

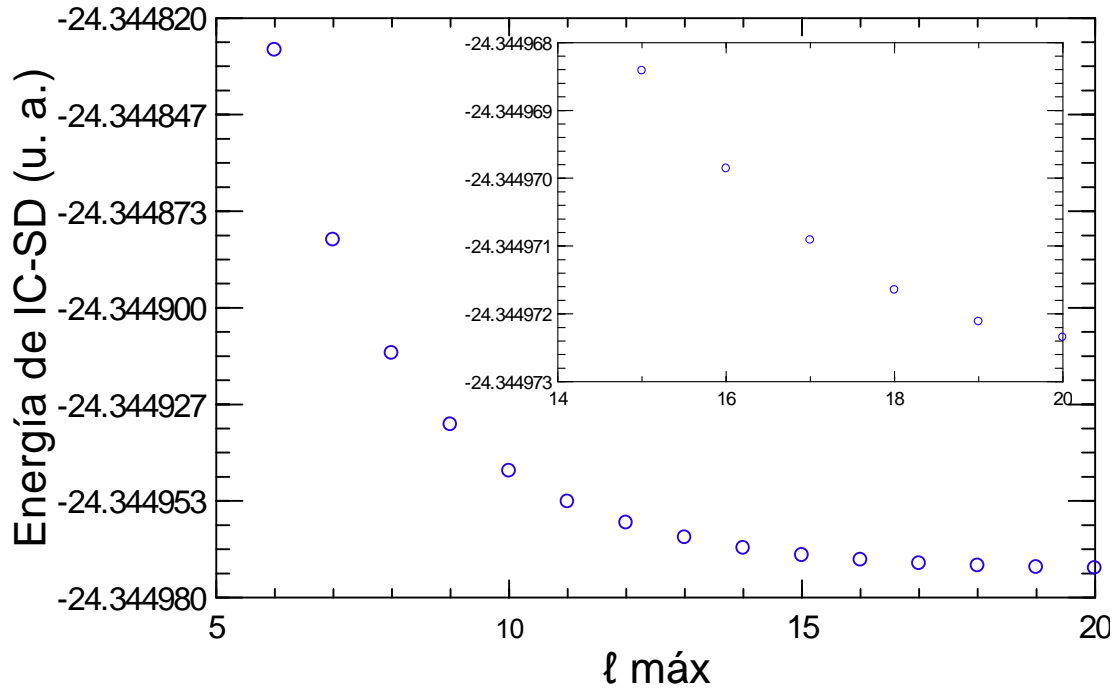


Figura 5. Convergencia de la energía de IC-SD en unidades atómicas (u.a.) del ion B^2P , respecto al máximo número de momento angular ($\ell_{\text{máx}}$) de las funciones de base.

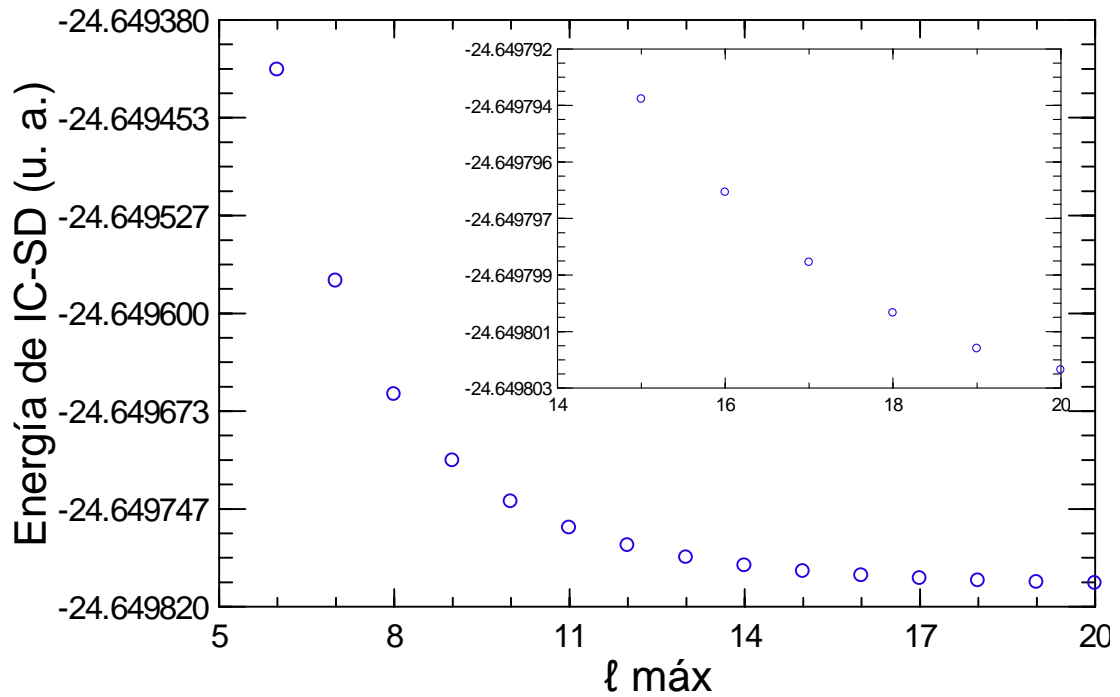
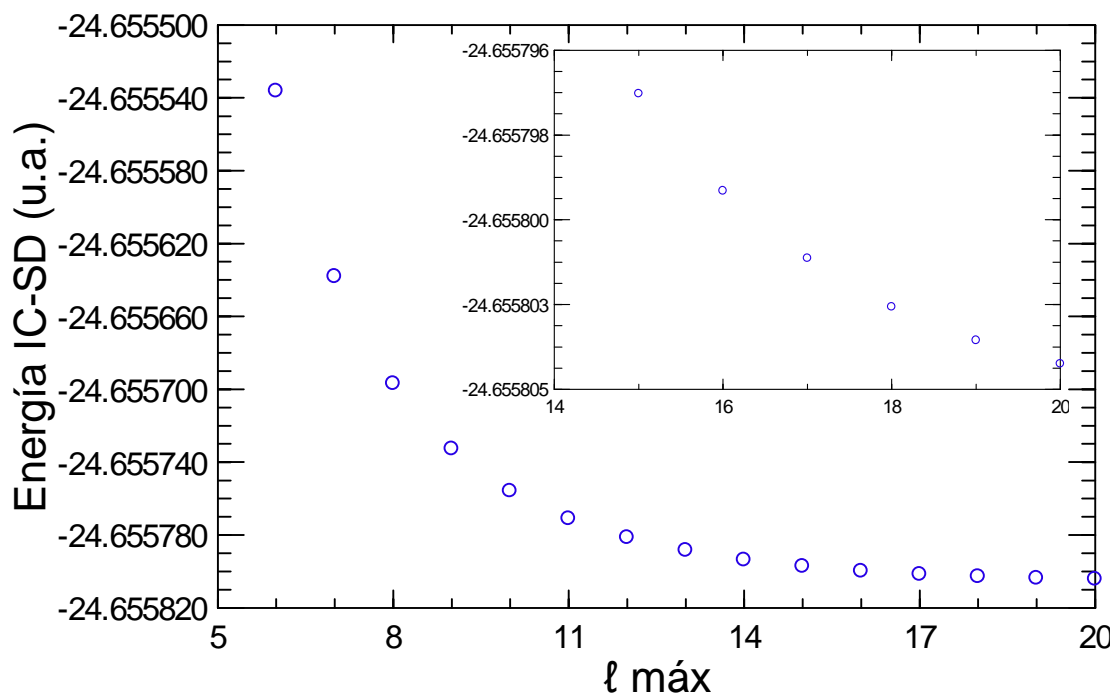


Figura 6. Convergencia de la energía de IC-SD en unidades atómicas (u.a.) del ion B^3P , respecto al máximo número de momento angular ($\ell_{\text{máx}}$) de las funciones de base.

número de momento angular ($\ell_{\text{máx}}$) de las funciones de base.



Una vez concluido el proceso de optimización, se procedió a calcular todo lo necesario para producir las listas de configuraciones que posteriormente se ocuparon para llevar a cabo los cálculos finales de ICSP de acuerdo en lo mencionado en la metodología.

El tamaño de los espacios de IC de los cuales se partió, los tamaños de los espacios de funciones seleccionadas, el número de determinantes de Slater, así como los correspondientes errores de truncamiento se muestran en la tabla VI, donde se puede apreciar la considerable disminución del espacio de configuraciones que se obtiene como resultado del cálculo ICS.

Tabla VI. Tamaño del espacio a partir del cual se llevo a cabo la selección de configuraciones, tamaño de la lista de configuraciones producida, número de determinantes de Slater presentes en ella y errores de truncamiento de configuraciones desconectadas y conectadas, para $B^+ 1S$, B^2P y B^3P .

	Tamaño del espacio de IC total	Tamaño de la lista de ICS.	Número de determinantes de Slater.	ET de las configuraciones desconectadas (unidades atómicas x 10^6).	ET de las configuraciones conectadas (unidades atómicas x 10^6).
$B^+ 1S$	596206058	17929145	2903902647	0.194869	0.001050
B^2P	22520632211	774214329	52827217197	0.196114	0.013990
B^3P	36911398284	2180117039	143649874872	0.225063	0.048803

Tabla VIII. Tamaños de los espacios S_0 , S_1 y de los espacios totales de ICS, así como el tiempo de cálculo de ICSP para $B^+ 1S$, B^2P y $B^- 3P$.

	Tamaño de S_0	Tamaño de S_1	Tamaño de ICSP	Tamaño del ICS
$B^+ 1S$	7760	246296	530335	17929145
B^2P	29232	823041	16352813	774214329
$B^- 3P$	32695	639095	40594336	2180117039

Tabla IX. Errores de truncamiento de las configuraciones desconectadas, en unidades atómicas y de las configuraciones conectadas, en unidades arbitrarias y tiempo de cálculo de ICSP.

	ET de las configuraciones desconectadas (unidades atómicas x 10^6).	ET de las configuraciones conectadas (unidades atómicas x 10^6).	Tiempo de cálculo
$B^+ 1S$	0.00027	0.000001	29 min 14 seg
B^2P	0.01310	0.00365	31 h 27 min
$B^- 3P$	0.76658	0.24253	161 h 02 min

Tomando en cuenta el espacio de configuraciones seleccionado se procedió a la preparación del ICCPP, después de los cual se procedió a elegir el valor de cada uno de los umbrales utilizados para seleccionar el tamaño y conformación de los espacios S_0 y S_1 , así como cada uno de los espacios S_r y una vez tomada las decisiones se procedió a llevar a cabo cada uno de los cálculos de ICSP.

En la tabla VIII se muestran los tamaños finales de los espacios S_0 y S_1 , y el tamaño total para cada uno de los cálculos de ICSP llevados a cabo, y en la última columna se muestran los espacios modelo de los cuales se partió.

Los errores de truncamiento tanto para configuraciones conectadas como para configuraciones desconectadas, dentro del ICSP se muestran en la tabla IX, donde también se muestra el denominado tiempo de pared que tomó cada uno de los cálculos, tomando en cuenta que los cálculos se llevaron a cabo usando únicamente un procesador (Opteron 850 a 2.4 GHz) de nuestro servidor y hasta 24 GB de RAM (de 333 MHz). Los resultados correspondientes a cada una de las energías obtenidas del ICSP son mostrados en la tabla X, donde también se muestra, para cada caso, el tamaño de la base y la conformación de la misma.

Tabla X. Tamaño de la base utilizada para el cálculo de energías del tratamiento de ICSP para el $B^+ 1S$ (IC-SDTC), B^2P (IC-SDTCQ) y $B^- 3P$ (IC-SDTCQS) y el valor de la energía obtenido para el tratamiento de cada

sistema éste nivel de teoría.

	Tamaño de la base	Energía ICCPP (u. a.)
B⁺ 1S	22s21p20d19f18g17h16i15k14l13m12n11o10q9r8t7u6v5w4x3y2z	-24.34886107
B 2P	24s23p22d21f20g19h18i17k16l15m14n13o12q11r10t9u8v7w6x5y4z	-24.65383733
B⁻ 3P	24s23p22d21f20g19h18i17k16l15m14n13o12q11r10t9u8v7w6x5y4z	-24.66401395

Tabla XI. Comparación de cotas superiores a la energía del estado fundamental del ion B⁺ 1S calculados por diferentes métodos.

Autores	Ref.	Método	Tipo de orbitales	Orbitales	Energía
Chung et al	[71]	ECG	FTG	1600	-24.3485161
Éste trabajo		FCI	FTS	$n \leq 22 \mid \leq 20$	-24.3488611
Komasa et al.	[29]	ECG	FTG	1600	-24.3488832

Tabla XII. Comparación de cotas superiores a la energía del estado fundamental del B 2P calculados por diferentes métodos.

Autores	Ref.	Método	Tipo de orbitales	Orbitales	Energía
Weiss	[72]	CI	FTS	4s3p2d	-24.59750
Schaefer y Harris	[73]	CI	FTS	10s7p4d	-24.6391 94
Sasaki y Yoshimine	[74]	CI (SDTQ)	FTS	8s7p6d5f4g3h2i	-24.6500
Feller y Davidson	[75]	MR-CI	FTG	23s12p10d4f2g	-24.6511
Jönsson y Froese-Fischer	[27]	MR-CI	Núm.	8s7p6d5f4g3h2i1k	-24.652725
Éste trabajo		FCI	FTS	$n \leq 17 \mid \leq 15$	-24.653800
Komasa	[76]	ECG	FTG	2048	-24.65381
Éste trabajo		FCI	FTS	$n \leq 24 \mid \leq 20$	-24.65383733
Bubín et al.	[28]	ECG	FTG	2000	-24.653840

En las tablas XI y XII se comparan los valores obtenidos en éste trabajo como cotas superiores a la energías del B⁺ 1S y B 2P, con respecto a otros trabajos que reportan energías variacionales. Destacando la gran cantidad de trabajo hecho sobre la energía del estado fundamental del B, y la ausencia de valores de energía del B⁻ que puedan sernos útiles para fines de comparación, ya que los resultados encontrados en la literatura generalmente hacen uso de bases de orbitales demasiado pequeñas teniendo como consecuencia que la diferencia entre tales resultados y los nuestros sean diferentes en varios cientos de microHartree.

Tabla XIII. Energía de ICSP, error de truncamiento de la energía dentro del cálculo de ICSP, error de truncamiento de la energía calculado al producir la lista de configuraciones (ICS), error de truncamiento de la base de primitivas y energía no relativista de los estados fundamentales del B^+ , B y B^- .

	Energía ICCPP (u. a.)	Error de truncamiento de ICSP (μ u. a.)	Error de truncamiento de ICS (μ u. a.)	Error de truncamiento de la base (μ u. a.)	Energía no relativista (u. a.)
$B^+ \ ^1S$	-24.3488611	0.195919	0.000271	22	-24.3488833
$B \ ^2P$	-24.6538373	0.210104	0.01675	24	-24.6538616
$B^- \ ^3P$	-24.66401395	0.113866	1.00911	23	-24.6640380

Tabla XIV. Comparación de los resultados experimentales y teóricos de la energía de ionización y la afinidad electrónica del boro, tanto norelativistas como relativistas.

	Energía de Ionización	Afinidad Electrónica
Valor experimental	8.298019(27) eV	279.723(25) meV
Valor calculado no relativista	8.29846 eV	276.9 meV
Valor calculado relativista	8.29758 eV	275.8 meV

Las energías con las cuales se procedió a evaluar los resultados no relativistas de la EI y la AE del boro son el resultado de la energía de ICSP corregidas con los errores de truncamiento calculados tanto en el cálculo de ICSP como al momento de producir la lista de configuraciones, más la estimación del ETB (el cual se evaluo tomando en cuenta una serie de cálculos de la energía del $B^{3+} \ ^1S$ con el fin de calcular el ETB para describir el par $1s^2$ y estimando un ETB para el resto de los electrones de 7 microHartree para el B^+ y de 8 para B y B^-) el valor de cada una de esas contribuciones y las energías no relativistas se muestra en la tabla XIII.

En la tabla XIV se muestran los valores experimentales y teóricos de la EI y la AE del B, tanto norelativistas, como relativistas. Los resultados relativistas corresponden a los valores norelativistas a los cuales se les agregaron las correspondientes correcciones por la masa finita del núcleo, correcciones relativistas y de electrodinámica cuántica [77-79]. Las cuales son necesarias de incluir para poder comparar mejor con los resultados experimentales. Con el fin de poder comparar con los resultados que más se acercan a los valores experimentales, se decidió tomar en cuenta, las correcciones hechas en cada uno de los casos, esto es, el valor de EI fue corregido de la misma manera que el reportado por Klopper *et al* [23] y el de AE con el mismo factor utilizado por Froese-Fisher *et al* [25].

Tabla XV. Comparación de los resultados de la afinidad electrónica obtenido en éste trabajo con cálculos anteriores y con el mejor valor experimental.

Autores	Ref.	Método	Orbitales	AE (meV)
<i>Curtis et al</i>	[65]	G3	-----	0.204
<i>Gutsev</i>	[80]	CA-SDT	AV5Z	0.241
<i>Curtis et al</i>	[66]	G4	-----	0.245
<i>Dunning et al</i>	[62]	ICC	AVQZ	0.263
<i>Sundholm y Olsen</i>	[81]	HF-MC	Núm.	0.2668
Éste trabajo(relativista)		ICC	$n \leq 24 \mid \leq 20$	0.2758
<i>Gdanitz(norelativista)</i>	[82]	R12-ACPFMR	19s14p7d5 f 3g2	0.2833
Éste trabajo(norelativista)		ICC	$n \leq 24 \mid \leq 20$	0.2769
<i>Gdanitz</i>	[82]	R12-ACPFMR	19s14p7d5 f 3g2	0.2820
<i>Noro et al</i>	[70]	IC-MR	13s11p6d5f5g5h	0.278
<i>Glenisson et al</i>	[83]	CA-SDT	-----	0.2786
<i>Eliav et al</i>	[84]	CA-SD(T)	35s26p20d14f 9g6h4i	0.279
<i>Klopper et al</i>	[23]	CA-ECG	-----	0.28027
Froese-Fischer	[25]	HF-MC	Núm.	0.2795
Experimental	[26]			0.279723(25)

Tabla XVI. Comparación de los resultados de la energía de ionización obtenida en éste trabajo con cálculos anteriores y con el mejor valor experimental.

Autores	Ref.	Método	Orbitales	EI (eV)
<i>Curtis et al</i>	[65]	G3	-----	8.146
<i>Curtis et al</i>	[66]	G4	-----	8.257
<i>Boese et al</i>	[68]	W3	-----	8.303
<i>Gdanitz</i>	[85]	R12-ACPFMR	19s14p7d5f 3g2	8.2947
<i>Klopper et al</i>	[23]	CA-ECG	-----	8.29881
Éste trabajo		ICC	$n \leq 24 \mid \leq 20$	8.29758
Experimental	[22]			8.298019(27)

Por último, las tablas XV y XVI, presentan las comparaciones de los resultados de EI y AE del boro obtenidos en diversos estudios teóricos tanto con los que se obtuvieron éste trabajo como con los valores experimentales. Donde cabe mencionar se hace referencia a las metodologías de química cuántica G-*n* o W-*n* sólo con fines comparativos, teniendo en claro que su objetivo no es alcanzar el nivel de exactitud mostrado en éste trabajo.

Capítulo 7.

Análisis de Resultados.

Como resultado del trabajo realizado durante el transcurso de éste proyecto de investigación se encontró una forma de optimizar bases de orbitales con una exactitud significativamente mayor que la existente.

En el pasado, al intentar optimizar bases de más de 10-12 funciones de una dada simetría se debía pasar de precisión doble a precisión cuádruple, aumentando el tiempo de cálculo en un factor alrededor de 50. Tradicionalmente, primero se optimizaban los exponentes orbitales asociados a las capas más externas, luego se pasaba a la región entre capas adyacentes, para finalmente ocuparse de la capa electrónica más interna. Con ello se lograba que las últimas primitivas quedaran muy localizadas en la capa interna lo cual facilitaba su determinación cuando el tamaño de la base había crecido al punto de que los cálculos se iban haciendo más demorados.

Al cambiar de estrategia y optimizar exponentes orbitales sucesivamente en la región en que más contribuyeran, se lograron mejores energías y también se evitó un encimado de las primitivas en la misma región, lo cual fue determinante para extender el uso de precisión doble hasta bases de tamaños nunca pensados. Esto permitió trabajar con conjuntos de funciones de base monoeléctricas muy grandes cuyos parámetros no lineales han sido optimizados de una muy buena forma, y la obtención de los resultados mostrados en las tablas I-V y las figuras 1-6, cuya observación junto con el estudio realizado para obtener los correspondientes ETB permiten aseverar que los valores reportados de EI y AE no se ven afectados de una manera significativa por esta causa de error. Como bono extra, estas funciones podrán utilizarse directamente en cálculos relativistas donde el uso de precisión cuádruple es prohibitivo.

Dentro de los resultados más destacados resaltamos el valor de energía del B^2P , que se encuentra a únicamente 3 microHartree de la cota superior más baja de la literatura hasta el momento [28], de -24.653840 u.a., que obtenida mediante la técnica de Hylleras-IC, la cual necesita una cantidad de recursos de cómputo y de tiempo mucho mayores a los utilizados en el presente trabajo (Bubin et al hablan de la utilización de 24 procesadores durante un año continuo de cálculo para obtener como resultado entre otras cosas éste valor), y representa un paso importante para los métodos de IC que hacen uso únicamente de funciones primitivas monoeléctricas.

El resultado obtenido en el caso del $B^+ 1S$, aunque no se acercó de la misma manera que el resultado del B^2P a la correspondiente cota superior, se aproxima de muy buena forma. Entre los motivos de dicho resultado podemos mencionar que, el B^+ al ser isoelectrónico al berilio, tiene un comportamiento muy similar a él, provocando convergencia lenta debido a la cuasi-degeneración de los orbitales 2s y 2p, lo cual representa un reto adicional debido a la pobre convergencia para describir el par $1s^2$. Por otra parte la estimación del ETB es relativamente más sencilla, tomando en cuenta la información que se encuentra en la literatura y de la cual la referencia [56] representa una buena “guía-ejemplo”.

Como resultado de lo anterior el valor obtenido de EI representa hasta donde sabemos la mejor aproximación al valor experimental, sin embargo, la diferencia entre ambos valores aún es considerable, por lo cual la incorporación de las correspondientes correcciones relativistas y de electrodinámica cuántica con un grado de exactitud similar al que presentan los valores no relativistas, representará una prueba crucial tanto para la teoría como para el experimento,

En cuanto al valor de energía calculado para el $B^- 3P$ utilizando las versiones actuales de AUTOCL y ATMOL, debido a que es la primera vez que se trata a éste nivel de teoría y a que encontramos serias limitaciones en los programas utilizados, no podemos afirmar que dicho resultado presenta el mismo nivel de exactitud que los valores reportados para el B^+ y B, estimándose un error entre 120-160 microHartree. Por lo tanto, estamos haciendo una serie de modificaciones pertinentes tanto en AUTOCL como en ATMOL que permitirán disminuir dicho error y aumentar el nivel de exactitud de dicho cálculo. Entre las modificaciones se puede mencionar una mejor manera de llevar a cabo la selección tanto para producir la lista de configuraciones como para seleccionar a partir de la lista ya producida. Éste trabajo se encuentra en proceso de desarrollo, y formará parte de mi tesis de doctorado.

Lo anterior surge de la evidente discrepancia entre el resultado teórico y su contraparte experimental, que contrasta con el nivel de aproximación obtenido para el valor de la energía de ionización. Sin embargo, es importante tomar en cuenta que nuestro valor de la energía representa, de lejos, el mejor resultado variacional obtenido hasta éste momento, lo cual en un futuro no lejano permitirá poner a prueba el resultado experimental. Cabe mencionar que si bien el resultado experimental es inobjetable desde el punto de vista de su precisión, podría estar afectado por un error sistemático en la determinación de la escala absoluta de longitudes de onda del láser de infrarrojo utilizado.

Capítulo 8.

CONCLUSIONES.

En cada uno de los casos de estudio, se obtuvieron las energías variacionales más bajas que se han calculado hasta éste momento con técnicas IC para los estados fundamentales de B^+ , B y B^- , esto es, haciendo uso únicamente de orbitales de una partícula.

El resultado obtenido para la energía de ionización concuerda de excelente manera con el resultado experimental, y representa la mejor aproximación teórica llevada a cabo hasta el momento. En cuanto al valor obtenido de la afinidad electrónica la discrepancia con el valor experimental es significativa, aunque en los dos casos las implementaciones actuales del ICSPP permiten la predicción de éstos valores con un grado de exactitud superior a la de los métodos tradicionales utilizados en la química cuántica.

El cálculo de las correcciones relativistas y de electrodinámica cuántica cuya exactitud sea comparable a las de los resultados no relativistas es una tarea pendiente que se llevará a cabo en una segunda etapa posterior a éste trabajo.

Durante el transcurso de éste trabajo se descubrió una manera de optimizar bases de orbitales con una exactitud significativamente mayor que la existente, permitiendo trabajar de manera más exacta y eficiente con bases muy grandes, lo cual permitió disminuir los correspondientes errores de truncamiento de la base de manera significativa, junto con la posibilidad, hasta ahora inexistente, de llevar a cabo cálculos relativistas de exactitud formalmente comparable.

PROPUESTAS

En base a los resultados obtenidos en éste trabajo se propone continuar con el estudio de estos sistemas. Se harán mejoras en el método ICS para obtener la energía norelativista definitiva del B⁺, con el fin de dar un resultado concluyente para AE. Gracias a que la base de orbitales pudo ser obtenida sin recurrir a precisión cuádruple, se podrán calcular los efectos relativistas y de electrodinámica cuántica con un grado de exactitud comparable al cálculo norelativista.

Además, durante la realización de este trabajo, y precisamente a raíz del grado de exactitud de los resultados obtenidos con las nuevas metodologías, se comenzó una colaboración con la Dra. Charlotte Froese Fischer, quien a raíz de la inminente publicación de un trabajo en que se pretende cambiar la posición de los estados cuarteto del boro neutro en más de 200 cm⁻¹, sugirió al Dr. Bunge y a mí que demostráramos, mediante cálculos norelativistas de una exactitud del orden de los 10 cm⁻¹, que las posiciones hasta ahora aceptadas de los cuartetos del Boro neutro son esencialmente correctas.

Para ello inicié un conjunto de cálculos no relativistas para los estados B 1s²2s2p² ⁴P, B 1s²2s2p² ²D y B 1s² 2s² 3d ²D, que junto con cálculo del estado fundamental del B 1s²2s²2p ²P tienen por objeto el determinar la posición del estado ⁴P relativa a los tres estados doblete mencionados y así resolver la cuestión planteada por la Dra. Froese Fischer. En una segunda etapa dichos resultados serán complementados con cálculos relativistas del mismo grado de exactitud.

Por último, el desarrollo logrado en éste trabajo durante la etapa de optimización de la base de orbitales, abre un sendero para llevar a cabo dicho proceso de forma automatizada, el cual permitirá la construcción de bases “adecuadas” para diferentes aplicaciones casi sin intervención humana y por lo tanto abrirá una época de aplicaciones variadas de espectroscopia atómica.

Por último, de ahora en adelante el énfasis principal en mi trabajo estará orientado hacia las aplicaciones moleculares. Ya están saliendo los primeros resultados para la molécula de agua sin orbitales de simetría. Estos resultados se extenderán hasta excitaciones decuples y para orbitales de simetría. El propósito será una determinación más exacta de la geometría del estado fundamental del H_2O y de varios estados excitados, al tiempo que se continuará el perfeccionamiento del método ICS tanto desde el punto de vista teórico, como algorítmico, como de implementación computacional.

Referencias:

- [1] Cramer C.J., "Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models", 2a. edición, John Wiley & Sons, West Sussex (2004).
- [2] Jensen F., "Introduction to Computational Chemistry", 2a. edición, John Wiley & Sons, West Sussex (2007).
- [3] Szabo A., Ostlund N.S., "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", Dover, Nueva York (1996).
- [4] Cook D.B., "Quantum Chemistry: A Unified Approach" Imperial College Press, Londres (2008).
- [5] Shavitt I., Bartlett R.J., "Many-Body Methods in Chemistry and Physics. MBPT and Coupled-Cluster Theory", Cambridge University Press, New York (2009).
- [6] Simons J., Nichols J., "Quantum Mechanics in Chemistry (Topics in Physical Chemistry Series)". Oxford University Press, Nueva York (1997).
- [7] Levine I.N. "Química Cuántica", 5a. edición, Prentice Hall, New Jersey (2000).
- [8] COLUMBUS, an Ab initio electronic structure program, release 5.9.1 (2006) Lischka H., Shepard R., Shavitt I., Pitzer R.M., Dallos M., Müller Th., Szalay P.G., Brown F.B., Ahlrichs R.R., Böhm H.J., Chang A., Comeau D.C., Gdanitz R., Dachsel H., Ehrhardt C., Ernzerhof M., Höchtel P., Irle S., Kedziora G., Kovar T., Parasuk V., Pepper M.J.M., Scharf P., Schiffer H., Schindler M., Schüler M., Seth M., Stahlberg E.A., Zhao J.-G., Yabushita S., Zhang Z., Barbatti M., Matsika S., Schuurmann M., Yarkony D.R., Brozell S. R., Beck E.V., Blaudeau J.-P.
- [9] GAMESS, "General Atomic and Molecular Electronic Structure System" Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).

- [10] Gaussian 09, Revision A.1, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian, Inc., Wallingford C.T. (2009).
- [11] MOLCAS, Karlström G., Lindh R., Malmqvist P.-Å., Roos B. O., Ryde U., Veryazov V., Widmark P.-O., Cossi M., Schimmelpfennig B., Neogrady P., Seijo L., *Comput. Mat. Science* **28**, 222 (2003).
- [12] Löwdin P.-O., *Advan. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [13] Bunge C.F. *Phys. Scrip.* **T120** , 78 (2005).
- [14] Sherrill C.D., Schaefer H.F., *Adv. Quant. Chem.* **34**, 143 (1999).
- [15] Shavitt I. The Method of Configuration Interaction, en “*Methods of Electronic Structures Theory*”, editado por Shaefer H. F., páginas 189-275, Plenum Press, New York (1977).
- [16] Bunge C.F., *J. Chem. Phys.* **125**:014107 (2006).
- [17] Bunge C.F., Carbo-Dorca R., *J. Chem. Phys.* **125**:014108 (2006).
- [18] Brown M.D. Trail J.R. Rios P.L., Needs R.J., *J. Chem. Phys.* **126**:224110 (2007)
- [19] Artículo sometido a revisión a *Int. J. Quant. Chem.* para su publicación en el número correspondiente a la 50^a edición del Simposio Sanibel.
- [20] Édlen B., Ölme A., Herzberg G., Johns J.W.C., *J. Opt. Soc. Am.* **60**, 889 (1970).
- [21] Brown C.M., Tilford S.G., Ginter M.L., *J. Opt. Soc. Am.* **64**, 889 (1974).

- [22] Kramida A.E., Ryabsev A.N., *Phys. Scr.* **76**, 544 (2007).
- [23] Klopper W., Bachorz R.A., Tew D.P., Hättig C., *Phys. Rev. A* **81**:022503 (2010).
- [24] Feigerle C.S., Corderman R.R., Lineberger W.C., *J. Chem. Phys.* **74**, 1513 (1981).
- [25] Froese-Fisher C., Ynnerman A., Gaigalas G., *Phys. Rev. A* **51**, 4611 (1995).
- [26] Scheer M., Bilodeau R.C., Haugen H.K. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2562 (1998).
- [27] Jönsson P., Froese-Fischer C., *Phys. Rev. A* **50**, 3080 (1994).
- [28] Bubin S., Stanke M., Adamowicz L., *J. Chem. Phys.* **131**:044128 (2009).
- [29] Komasa J., Rychlewski J., Jankowski K., *Phys. Rev. A* **65**:042507 (2002).
- [30] McWeeny R., "Methods of Molecular Quantum Mechanics", 2a. edición. Academic Press, Londres (2001).
- [31] Andersen T., *Phys. Rep.* **394**,157 (2004).
- [32] Ritz W., *J. Reine Angew. Math*, **135**, 1 (1909).
- [33] Slater J.C., *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929)
- [34] Froese-Fischer C., Brage T., Jönsson P., "Computational Atomic Structure: An MCHF Approach", 2a. edición, Institute of Physics Publishing, Bristol (1997).
- [35] Schaefer H.F., "The Electronic Structure of Atoms and Molecules: A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results.", Adisson-Wesley, EUA (1972).
- [36] Gray N.M., Willis L.A., *Phys. Rev.* **38**, 248 (1931).
- [37] Löwdin P.-O., *Phys. Rev.* **97**, 1509 (1955).
- [38] Löwdin P.-O., *Adv. Phys.* **5**, 1 (1956).
- [39] Löwdin P.-O., *Rev. Mod. Phys.* **34**, 520 (1962).
- [40] Löwdin P.-O., *Rev. Mod. Phys.* **36**, 966 (1964).
- [41] Slater J.C., *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [42] Davidson E., *Rev. Mod. Phys.* **44**, 451 (1972).
- [43] Bunge C.F., *Theor. Chem. Acta* **16**, 126 (1970).
- [44] Pettersson G.A., Mallick D.K., Frisch M.J., Braunstein M., *J. Chem. Phys.* **123**:074111 (2005).

- [45] Schmidt M.W., Gordon M.S., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 233 (1998).
- [46] Olsen J., Jorgensen F., Koch H., Balkova A., Bartlett R.J., *J. Chem. Phys.* **104**:8007 (1996).
- [47] Hirata S., Bartlett R.J., *Chem. Phys. Lett.* **321**, 216 (2000).
- [48] Bunge A., *J. Chem. Phys.* **53**, 20 (1970).
- [49] Bunge C.F., Bunge A., *Int. J. Quantum Chem.* **7**, 927 (1973).
- [50] Huron B., Malrieu J.P., Rancurel P., *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973).
- [51] Evangelisti S., Daudey J.P., Malrieu J.P., *Chem. Phys.* **75**, 91 (1973).
- [52] Brown R., Tesis de doctorado, Departamento de Química, Indiana University. Supervisor Harrison Shull. "A Configuration Interaction Study of the States of the LiH molecule". (1967).
- [53] Bunge C.F., *Phys Rev. A* **14**, 1965 (1976).
- [54] Sinanoğlu O., *J. Chem. Phys.* **36**, 706 (1962).
- [55] Coester F., *Nucl. Phys.* **7**, 421 (1958).
- [56] Bunge C.F., *Theor. Chem. Acc.* Publicado on line. DOI 10.1007/s00214-009-0601-5, (2009).
- [57] Davidson E.R., *J. Comput. Phys.* **15**, 87 (1975).
- [58] Davidson E.R., *Comput. Phys.* **7**, 519 (1994).
- [59] Sleijpen G.L.G., Van der Vorst, H.A., *SIAM J. Matrix Anal. Appl.* **17**, 401 (1996).
- [60] Fokkema D.R., Sleijpen G.L.G., Van der Vorst H.A., *SIAM J. Sci. Comput.* **20**, 94 (1998).
- [61] Dunning T.H., *J. Phys. Chem. A* **104**, 9062 (2000).
- [62] Kendall R.A., Dunning, T.H., Harrison R.J., *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [63] Dunning T.H., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [64] Pople J.A., Head-Gordon M., Fox D.J., Raghavachari K., Curtis L.A., *J. Chem. Phys.* **90**, 5622 (1989).
- [65] Curtis L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Rassolov V., Pople J.A., *J. Chem. Phys.* **109**, 7764 (1998).
- [66] Curtis L.A., Redfern P.C., Raghavachari K., *J. Chem. Phys.* **126**, 084108 (2007).
- [67] Martin J.M.L., De Oliveira G., *J. Chem. Phys.* **111**, 1843 (1999).

- [68] Boese A.D., Oren M., Atasoylu O., Martin J.M.L., Kállay M., Gauss J., *J. Chem. Phys.* **120**, 4129 (2004). [69] Sasaki F., Yoshimine M., *Phys. Rev. A* **9**, 26 (1974).
- [70] Noro T., Yoshimine M., Sekiya M., Sasaki F., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1157 (1991).
- [71] Chung K.T., Zhu X.-W., Wang X.-W., *Phys. Rev. A* **47**, 1740 (1993).
- [72] Weiss A.W., *Phys. Rev.* **188**, 119 (1969).
- [73] Schaefer H.F., Harris F.E., *Phys. Rev.* **167**, 67(1968).
- [74] Sasaki F., Yoshimine M., *Phys. Rev. A* **9**, 17 (1974).
- [75] Feller D., Davidson E.R., *J. Chem. Phys.* **88**, 7580 (1988).
- [76] Ruiz M.B., Rojas M., Chicón G., Otto P., *Int. J. Quant. Chem.* Publicado on line. DOI 10.1002/qua.22489. (2010).
- [77] Jáuregui R., Bunge C.F., Ley-Koo E., *Rev. Mex. Fís.* **43**, 673 (1997).
- [78] Jáuregui R., Bunge C.F., Ley-Koo E., *Phys. Rev A* **55**, 1781 (1997).
- [79] Bunge C.F., Jáuregui R., Ley-Koo E., *Can. J. Phys.* **76**, 421 (1998).
- [80] Gutsev G.L., Jena P., Bartlett R.J., *Chem. Phys. Lett.* **291**, 547 (1998).
- [81] Sundholm D., Olsen J., *Chem. Phys. Lett.* **171**, 53 (1990).
- [82] Gdanitz R.J., *J.Chem. Phys.* **110**, 706 (1999).
- [83] De Oliveira G., Martin J.M.L., de Proft F., Geerlings P., *Phys. Rev. A* **60**, 1034 (1999).
- [84] Eliav E., Ishikawa Y., Pyykkö P., Kaldor U., *Phys. Rev. A* **56**, 4532 (1997).
- [85] Gdanitz R.J., *J.Chem. Phys.* **109**, 9795 (1998).