

R. 20.197

LBS 1009482

043
153

BCA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
DEPARTAMENTO DE ESTADÍSTICA E INVESTIGACIÓN OPERATIVA
PROGRAMA DE TEORÍA DE LA DECISIÓN ESTADÍSTICA

TESIS DOCTORAL

**INTEGRACIÓN MONTECARLO EN LA DETERMINACIÓN
DE ORBITALES ATÓMICOS Y MOLECULARES**

Rosa Rodríguez Huertas

Sevilla, Junio de 1995

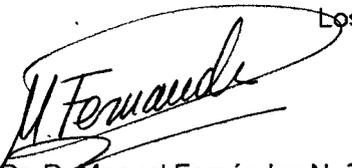
UNIVERSIDAD DE SEVILLA
DEPARTAMENTO DE ESTADÍSTICA E INVESTIGACIÓN OPERATIVA
PROGRAMA DE TEORÍA DE LA DECISIÓN ESTADÍSTICA

TESIS DOCTORAL

**INTEGRACIÓN MONTECARLO EN LA DETERMINACIÓN DE
ORBITALES ATÓMICOS Y MOLECULARES**

Memoria presentada por
Rosa Rodríguez Huertas para optar al título de doctor en Ciencias Matemáticas.
Dirigida por los doctores D. Manuel Fernández Nuñez y D. Rafael Infante Macías

Los directores de la Tesis:



Fdo: Dr. D. Manuel Fernández Nuñez

Fdo: Dr. D. Rafael Infante Macías

La doctoranda:



Fdo: Rosa Rodríguez Huertas



Sevilla, 6 de Junio de 1995

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SERVICIO DE BIBLIOTECAS

Deposito en el D^{to} de Estad. e I. O.
Fac. de Matematicas

Deposito en el D^{to} de Estad. e I. O.
Fac. de Matematicas

Deposito en el D^{to} de Estad. e I. O.
Fac. de Matematicas

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
Depositado en el D^{to} de Estad. e I. O.
Fac. de Matematicas

Deposito en el D^{to} de Estad. e I. O.
Fac. de Matematicas

Deposito en el D^{to} de Estad. e I. O.
Fac. de Matematicas

Rivera de la Cruz

[Signature]

Este trabajo ha sido realizado con ocasión de una Comisión de Servicio en la Universidad de Cádiz, que me fue concedida como profesora de enseñanzas medias al amparo de la orden de 18 de Junio de 1991 (BOJA nº 57 de 9 de Julio).

Deseo expresar mi agradecimiento a los directores de esta Tesis, D. Manuel Fernández Núñez y D. Rafael Infante Macías, por su colaboración tanto en el aspecto científico como en el administrativo.

También tengo que agradecer a D. Manuel Fernández Rodríguez su constante ayuda en las tareas informáticas, así como en las labores de impresión de este trabajo.

A D. José Ramírez Labrador, a D. Alejandro Pérez Cuellar y de igual forma a todos los profesores del Área de Matemática Aplicada de la Universidad de Cádiz les agradezco el interés que han demostrado por mi trabajo, sus consejos y su ayuda en las tareas docentes.

También agradezco a mis hijos su comprensión y su colaboración en las tareas domésticas.

ÍNDICE

	página
Introducción	1
Capítulo 1. Integración Montecarlo	7
1.1 Fundamentos	8
1.2 Eficiencia del método Montecarlo	9
1.3 Integración Montecarlo	10
1.3.1 Método de Éxito-Fracaso	10
1.3.2 Método de la media muestral	12
1.4 Técnicas de reducción de la varianza	13
1.4.1 Muestreo estratificado	13
1.4.2 Método de la función de peso	14
1.4.3 Combinación con integraciones exactas	15
1.4.4 Variables correladas	15
1.4.5. Variables antitéticas	16
Capítulo 2. Obtención de orbitales por el método de Roothaan	17
2.1 La molécula. Ecuación de Schrödinger	18
2.2 El principio variacional	20
2.3 Estructura de las funciones de onda atómicas y moleculares. El determinante de Slater	21
2.4 Sistemas con numero par de electrones y orbi- tales ortonormales	23
2.5 El método de Roothaan	24

Capítulo 3. Integrales monoeléctricas	28
3.1 Introducción	29
3.2 Integrales de solapamiento	29
3.3 Aplicación del método Montecarlo a la resolución de integrales de solapamiento	31
3.4 Estimación del error estandar de la integral calculada	33
3.5 Optimización de la parte radial de la función densidad	34
3.6 Adaptación para calcular las integrales de energía ..	38
3.7 Organigrama de un programa para calcular integrales monoeléctricas por Montecarlo	39
3.8 Ejemplo de resultados del programa de cálculo de inte- grales monoeléctricas por el método Montecarlo	40
Capítulo 4. Integrales bielectricas	41
4.1 Introducción	42
4.2 Las integrales (pq rs)	42
4.3 Aplicación del método Montecarlo a la evaluación de integrales (pq rs)	44
4.4 Organigrama de un programa para calcular integrales bielectricas por Montecarlo	46
4.5 Ejemplos de resultados del programa de cálculo de inte- grales monoeléctricas por Montecarlo	47

Capítulo 5 . Método de Roothaan para orbitales atómicos Helioides	49
5.1 Introducción.....	50
5.2 Evaluación de la matriz de Fock	50
5.3 Manipulación de las integrales (pq rs)	51
5.4 Expresión de las ecuaciones de Roothaan en forma matricial	53
5.5 Programa ORBITN	54
5.6 Ejemplo de fichero de resultados	56

capítulo 6. El método Roothaan con integración Montecarlo.

Aplicación al átomo de helio	60
6.1 Introducción	61
6.2 El programa "ORBITMC"	61
6.3 Resultados de referencia para el átomo de helio	62
6.4 Resultados Roothaan-Montecarlo para el átomo de helio	63
6.5 Ejemplo de resultados del programa	67

Capítulo 7. El método de correlación	71
7.1 Introducción	72
7.2 Preliminares. Teorema del Producto	73
7.3 Integración analítica con funciones gaussianas	75
7.4 La transformada de Laplace	75
7.5 Cálculo de las integrales	76
7.5.1 Integrales de solapamiento	76
7.5.2 Integrales de energía cinética	77
7.5.3 Integrales de Repulsión	78
7.6. Desarrollo de STO's en funciones gaussianas	81
7.7 Aplicación del método de correlación	82
7.8 Comentario sobre los resultados obtenidos usando el método de correlación con gaussianas	83
Capítulo 8. Cálculos con función de peso poligonal.	87
8.1 Introducción	88
8.2 Construcción de la función de peso poligonal-exponencial	89
8.3 Muestreo de números aleatorios con función de peso $p(r)$	89
8.4 Aplicación al cálculo de integrales monoeléctricas ..	92
8.5 Aplicación y comentarios en el cálculo de integrales bielectricas	93

Capítulo 9. Método Cuasi-montecarlo	97
.. 9.1 Introducción	98
9.2 Fundamentos	99
9.2.1 Caso unidimensional. Sucesión de Van der Corput	99
9.2.2 Caso multidimensional. Sucesiones de Halton y de Hammersley	102
9.3 Otras sucesiones uniformemente distribuidas	103
9.4 Conjuntos de puntos bien distribuidos	106
Capítulo 10. Comparación de los métodos Montecarlo y Cuasi- montecarlo	108
10.1 Aplicación al cálculo de las integrales químico cuánticas con funciones de base de simetría esférica.	109
10.2 Estudio de un conjunto de integrales.	113

Capítulo 11. Método de Roothaan con integración analítica.

Funciones de base "s", "p" y "d".	116
11.1 Introducción	117
11.2 Notación y fórmulas complementarias	117
11.3 Integrales de solapamiento	119
11.3.1 Parte radial	119
11.3.2 Parte angular	119
11.4 Integrales monoeléctricas	120
11.5 Integrales bielectricas	121
11.5.1 Parte radial	121
11.5.2 Parte angular	122
11.6 Algunas notas sobre la programación realizada	124
11.6.1 Descripción del programa principal	125
11.6.2 Descripción del cálculo de las integrales	125
11.7 Expresiones complementarias	126
11.8 Ejemplo de resultados	128

Capítulo 12. Método Montecarlo y Cuasi-montecarlo.

Funciones de base "s", "p" y "d"	132
12.1 Introducción	133
12.2 Resultados obtenidos sobre integrales	133
12.3 Algunas pruebas con la subrutina DQAND de IMSL.....	141
12.4 Resultados obtenidos para la energía de diversos átomos .	143

Capítulo 13. Aplicación a orbitales moleculares	150
13.1 Introducción. Método STO-nG	151
13.2 Aplicación del método Roothaan en las moléculas	153
13.3 Resolución analítica de algunas integrales policéntricas entre funciones de Slater	155
13.3.1 Integrales de solapamiento	155
13.3.2 Otras integrales policéntricas	156
13.4 Aplicación de los métodos de integración Montecarlo y Cuasi-montecarlo a la determinación de Orbitales moleculares	158
13.5 Resultados en el cálculo de la energía y propiedades de moléculas	160
Resumen, conclusiones y perspectivas	165
Bibliografía	169

INTRODUCCIÓN

Estructura de los átomos y de las moléculas.

La idea más extendida acerca de la estructura del átomo es considerarlo como un "sistema planetario" en miniatura, con el núcleo en su centro y los electrones dando vueltas alrededor de él, en órbitas bien determinadas análogas a las que describen los planetas alrededor del Sol.

El modelo "planetario" del átomo se debe fundamentalmente al australiano Ernest Rutherford y al danés Niels Böhr y fue elaborado muy al principio de nuestro siglo. Es un modelo fuertemente intuitivo y, por este motivo, es la imagen del átomo más conocida. Sin embargo sólo permite explicar algunas de las propiedades de los átomos, de manera que ha ido siendo sustituido por modelos basados en la ecuación de Schrödinger, en los que los electrones ya no recorren unas órbitas perfectas alrededor del núcleo, sino que se mueven *al azar* alrededor de él, dando lugar a lo que suele denominarse "la nube electrónica". Este concepto puede aplicarse también a las moléculas, que actualmente ya no se consideran conjuntos de átomos, sino conjuntos de núcleos y electrones.

Los modelos atómicos basados en la ecuación de Schrödinger son mucho menos intuitivos que el de Böhr, pero tienen mucho mayor alcance: con ellos pueden explicarse prácticamente todas las propiedades de los átomos y de las moléculas, y sus valores pueden calcularse por vía teórica con resultados en muy buen acuerdo con los experimentales.

El problema actual de los físicos atómicos y moleculares ya no consiste en averiguar que órbitas recorren los electrones, sino en *determinar las leyes estadísticas que rigen sus movimientos*. Por este motivo, el concepto de órbita electrónica ha sido sustituido hoy por una cierta función, llamada orbital, que suministra información sobre la probabilidad de hallar ó no al electrón en

cada posición del espacio, y que permite además calcular las propiedades del átomo o la molécula, por ejemplo su energía, su forma o su tamaño, en el estado correspondiente a los orbitales asignados a sus electrones.

La citada probabilidad viene determinada totalmente por las soluciones de la ecuación de Schrödinger. Las distribuciones de probabilidad obtenidas a partir de esta ecuación tienen máximos situados en las proximidades de las órbitas que había calculado Böhr, y por eso las soluciones de la ecuación de Schrödinger de los electrones atómicos reciben el nombre de "orbitales". Puede considerarse -hasta cierto punto- que el modelo de Böhr es una simplificación grosera de la realidad, en el que las órbitas marcan las posiciones más probables de los electrones.

Según lo dicho hasta aquí, para calcular las distribuciones de probabilidad de presencia de los electrones en cada punto, basta resolver la ecuación de Schrödinger, que es una ecuación diferencial en derivadas parciales de segundo orden. Sin embargo, se trata de una ecuación difícil de resolver, para la que de momento solo se conocen soluciones exactas en un número reducido de casos. La mayoría de las veces la ecuación se resuelve con técnicas de aproximación bastante complicadas, una de las cuales, la de Roothaan, será empleada en este trabajo en combinación con la técnica de integración Montecarlo.

Metodos Montecarlo y Cuasimontecarlo

La esencia del método Montecarlo es la experimentación con números aleatorios. El procedimiento usado consiste en diseñar juegos de azar con estos números, esperando obtener de su observación conclusiones útiles para la resolución del problema que se esté estudiando. Aunque se han publicado algunos trabajos relacionados con el método de Montecarlo que no han precisado el uso de ordenadores, lo cierto es que la utilidad del método de Montecarlo se ha visto enormemente incrementada con el uso de las modernas computadoras. En particular, sin el auxilio de éstas, el trabajo presentado en esta memoria hubiera sido absolutamente impensable.

Resulta difícil de creer que basándose en el azar puedan obtenerse conclusiones que merezcan la pena y, de hecho, algunos investigadores desconfían todavía de las estimaciones que se consiguen con este método, a pesar de sus múltiples éxitos en el campo de la Investigación Operativa, de la Física y de otras ramas de las Ciencias, como la Biología, la Química, e incluso la Medicina.

Los métodos de Montecarlo suelen clasificarse en dos tipos: probabilistas y deterministas.

En el Montecarlo probabilista se simulan con números aleatorios fenómenos que son aleatorios en la realidad. Los números se eligen de tal forma que reproduzcan la distribución de probabilidad de la población estudiada y, de su observación, se deducen características de ésta. Por ejemplo, la Física Nuclear suministra las funciones que rigen el movimiento de los neutrones. Reproduciendo estas leyes con números aleatorios se puede simular un reactor nuclear y experimentar con él, evitando los problemas de dinero, tiempo y seguridad que implicaría experimentar con un reactor nuclear verdadero.

En el Montecarlo determinista se resuelven problemas que no son aleatorios en la realidad, asociándolos con algún experimento aleatorio diseñado expresamente con este propósito. Un ejemplo de este tipo es la parte esencial de este trabajo: el cálculo numérico de integrales definidas.

El método Cuasimontecarlo se usa también para integración numérica. El esquema de aplicación es totalmente similar al de Montecarlo, distinguiéndose solamente en la forma en que se generan los puntos en que hay que evaluar el integrando. En este caso la generación no pretende imitar distribuciones aleatorias, sino que se usan números deterministas, diseñados especialmente para que estén "bien distribuidos".

Algunas notas históricas sobre el método Montecarlo

El nombre y el comienzo del desarrollo sistemático del método Montecarlo datan aproximadamente de 1944, época en la que se realizaron las investigaciones relacionadas con las primeras bombas atómicas. En tales

investigaciones, llevadas a cabo principalmente en el laboratorio americano de Los Alamos, los procesos de absorción de neutrones se simulaban mediante un conjunto de ruletas adecuadamente graduadas, que originaron el nombre de "Montecarlo" con el que Von Neuman y sus colaboradores designaron a esta técnica.

Sin embargo, ya desde el siglo XVIII es posible encontrar algunos rastros de las ideas que subyacen en el método Montecarlo. En 1777 el conde de Buffon hizo un estudio del juego siguiente, de moda por aquella época: una aguja de longitud l se arroja sobre un plano en el que hay dibujadas rectas paralelas con una distancia d ($d > l$) entre ellas. Se gana si la aguja cae sobre alguna de las rectas paralelas. El conde de Buffon determinó la probabilidad de ganar (P) experimentalmente (a base de tirar la aguja una gran cantidad de veces), y analíticamente, calculando para P la expresión:

$$P = 2l / \pi d$$

Años más tarde, en 1886, Laplace sugirió que este procedimiento podría ser útil para calcular experimentalmente el valor del número pi. Este momento es considerado en ocasiones como el punto de partida de las aplicaciones "serias" del método Montecarlo.

Otros trabajos pioneros sobre Montecarlo fueron los de Thompson (=Lord Kelvin) en 1901, sobre la evaluación de algunas integrales de uso en la teoría de los gases. Gosset -con el seudónimo de Student- aplicó el método Montecarlo para obtener la distribución del coeficiente de correlación (1908). En 1930 Fermi empleó el método Montecarlo para sus trabajos sobre difusión y transporte de los neutrones, que resultaron esenciales para el desarrollo de las bombas y centrales nucleares.

Como ya se ha apuntado, durante la segunda guerra mundial se trabajó en estos temas. Aparte de Von Neuman, ya citado, cabe resaltar las aportaciones de Fermi, Ulam y Metrópolis. Durante esa época, la aparición de las primeras computadoras digitales dio un fuerte impulso al desarrollo del método Montecarlo. Paradójicamente estos trabajos propiciaron a la vez un cierto descrédito del

método, pues se aplicó a casi cualquier cosa, sin tener en cuenta para nada los problemas de eficiencia inherentes al método.

En los últimos años, debido al avance experimentado en el campo de los ordenadores, a la aparición de diversas técnicas para reducir la varianza de las estimaciones obtenidas, y al muestreo de Metrópolis, el método de Montecarlo parece haber entrado en un nuevo periodo de florecimiento.

Los métodos Cuasimontecarlo han contribuido también a mejorar las estimaciones obtenidas bajo el esquema de Montecarlo, no solo en el campo de la integración numérica, sino también en los problemas de simulación y optimización. El nombre del método fue usado por primera vez por Richtmyer en 1951. Posteriormente tenemos trabajos de Zaremba, Sugihara, Murota, Neiderreiter... En el apartado de los "puntos bien distribuidos", que han sido usados en las últimas fases de este trabajo, hemos contado especialmente con las contribuciones de Korobov, Halwka, Zaremba y Neiderreiter.

Descripción del contenido de esta memoria

El resultado final de este trabajo ha sido la elaboración de varios programas. Uno de ellos permite calcular orbitales de moléculas, usando -a título de prueba- funciones de base de Slater con potencias no enteras y cualquier número de centros. También presentamos un programa que permite calcular las integrales moleculares en que aparecen este tipo de funciones de base por procedimientos basados en la teoría de "puntos bien distribuidos" de Korobov. Ambos programas pueden modificarse muy fácilmente para sustituir las funciones de base de Slater por otras, lo que constituye un campo de investigación de gran interés dentro de la Química Teórica.

Después de este capítulo introductorio, se exponen los conceptos teóricos necesarios para poder manejar con conocimiento de causa las metodologías Montecarlo y Roothaan (capítulos 1 y 2). Los capítulos siguientes (3, 4, 5 y 6) son preparatorios, revisándose en ellos un caso simple: las integrales con funciones de base de tipo "1s" y el cálculo de los orbitales del átomo de helio.

En los capítulos 7 y 8 se han hecho algunas exploraciones para mejorar la eficiencia del cálculo Montecarlo, usando una función de densidad poligonal y el método de correlación. El resto de los capítulos se refieren principalmente al uso del método Cuasimontecarlo, así como a comparaciones realizadas entre los diversos métodos para determinar cual es el más eficiente. Para ello, hemos considerado importante elaborar un programa que realice los cálculos analíticamente, en los casos en que ello es posible. El cálculo de orbitales atómicos por procedimientos analíticos está descrito en el capítulo 11. Aunque no se trata de un problema estadístico, la elaboración de este programa se ha considerado necesaria para la comprobación de algunos de los resultados presentados en este trabajo. En el capítulo 12 se usan los diferentes métodos que se han ensayado y se establecen comparaciones entre ellos.

En el último capítulo, el 13, está integrada toda la información que ha ido obteniéndose a lo largo del desarrollo del trabajo: se calculan los orbitales de diversas moléculas (H_2 , HeH^+ , H_2O , CH_4), obteniéndose las integrales necesarias por el método Cuasimontecarlo empleando el esquema de Korobov, aunque con diferentes parámetros. Se comparan estos resultados con los procedentes de integraciones exactas cuando esto es posible, o con desarrollos gaussianos o resultados experimentales en los restantes casos.

CAPITULO 1

INTEGRACIÓN MONTECARLO

1.1 Fundamentos

La evaluación de las integrales definidas por el Método de Montecarlo se basa en el siguiente teorema:

Sean $x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$ variables aleatorias independientes, idénticamente distribuidas, con función de densidad $f(x)$. Si g_i son funciones de x_i , entonces:

$$G = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(x_i) \quad (1)$$

es una variable aleatoria que verifica:

$$E(G) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E(g(x_i)) \quad (2)$$

$$\text{var}(G) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \text{var}[g(x_i)] \quad (3)$$

En particular, cuando todas las $g(x_i)$ son idénticas, e iguales a $g(x)$, se tiene que:

$$E(G) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E(g(x_i)) = E(g(x)) \quad (4)$$

$$\text{var}(G) = \frac{1}{N^2} N \text{var } g(x) = \frac{1}{N} \text{var}[g(x)] \quad (5)$$

En virtud de la definición de esperanza matemática de $g(x)$, la primera de estas expresiones, puede escribirse en la forma:

$$E(G) = E\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(x_i)\right) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x)f(x) dx = E(g(x)) \quad (6)$$

Este resultado justifica la siguiente forma de estimar una integral definida: Muestrear una serie de números aleatorios x_i con función de densidad $f(x)$ y evaluar $g(x)$ para cada x . La media de los valores obtenidos para $g(x)$ es una estimación de la integral. La varianza de esta estimación decrece con el número de términos, según se deduce de la expresión (5) para $\text{var}(G)$.

Además, el error estándar ε , raíz cuadrada de la varianza, toma el valor:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\text{var } g}{N}} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (7)$$

lo que indica que para obtener un error menor que una cierta cota ε prefijada se deberá elegir un N que cumpla la condición:

$$N \geq \frac{\sigma^2}{\varepsilon^2} \quad (8)$$

La desigualdad de Tchebycheff, que en este caso tomaría la forma:

$$P\left\{|G - \bar{G}| \geq \sqrt{\frac{\text{var } g}{N\sigma}}\right\} \leq \sigma \quad (9)$$

suministra además una cota para la probabilidad de obtener un error mayor que el propuesto, pudiéndose siempre disminuir este error sin más que aumentar el valor de N .

1.2 Eficiencia del Método Montecarlo

Se define la eficiencia del método Montecarlo como:

$$Ef = t \cdot \sigma^2 \quad (10)$$

siendo t el tiempo de cálculo. Como el valor de t está fuertemente relacionado con el número de puntos usados en la computación, se suele dar también esta otra definición para la eficiencia :

$$Ef' = N \cdot \sigma^2 \quad (11)$$

La eficiencia relativa de dos metodos Montecarlo es el cociente:

$$E_r = \frac{N_1 \sigma_1^2}{N_2 \sigma_2^2} \quad (12)$$

Si $E_r < 1$, entonces el primer método es mejor que el segundo. Si el número de puntos utilizados es el mismo, la eficiencia relativa queda reducida al cociente de las varianzas.

1.3. Integración Montecarlo

Se consideran en este apartado dos procedimientos para calcular integrales definidas por el método Montecarlo. El primero se llama "Método Montecarlo de éxito-fracaso", basado en la interpretación de una integral como un área. El segundo se llama "método Montecarlo de la media muestral" y esta basado en la definición de valor medio de una variable aleatoria continua.

1.3.1 Método de éxito-fracaso

Consideremos el problema de calcular una integral unidimensional donde supondremos que el integrando, $g(x)$, es una función acotada:

$$0 \leq g(x) \leq c, \quad x \in [a,b]$$

Sea Ω el rectángulo

$$\Omega = \{(x,y) \in \mathbb{R}^2 \mid x \in [a,b], y \in [0,c]\} = [a,b] \times [0,c]$$

y sea (X,Y) una variable aleatoria uniformemente distribuida sobre Ω con función de densidad:

$$f_{xy}(x,y) = \begin{cases} \frac{1}{c(b-a)} & \text{si } (x,y) \in \Omega \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (13)$$

¿Cuál es la probabilidad P de que el vector aleatorio (x,y) caiga en el área situada por debajo de la curva $g(x)$?

Denotemos por $S = \{(x,y) \mid y < g(x)\}$. se observa que el área bajo $g(x)$ es igual al área de S , que a su vez coincide con el valor de la integral

$$I = \int_a^b g(x) dx \quad (14)$$

Con ayuda de la figura 1.1, se puede deducir que:

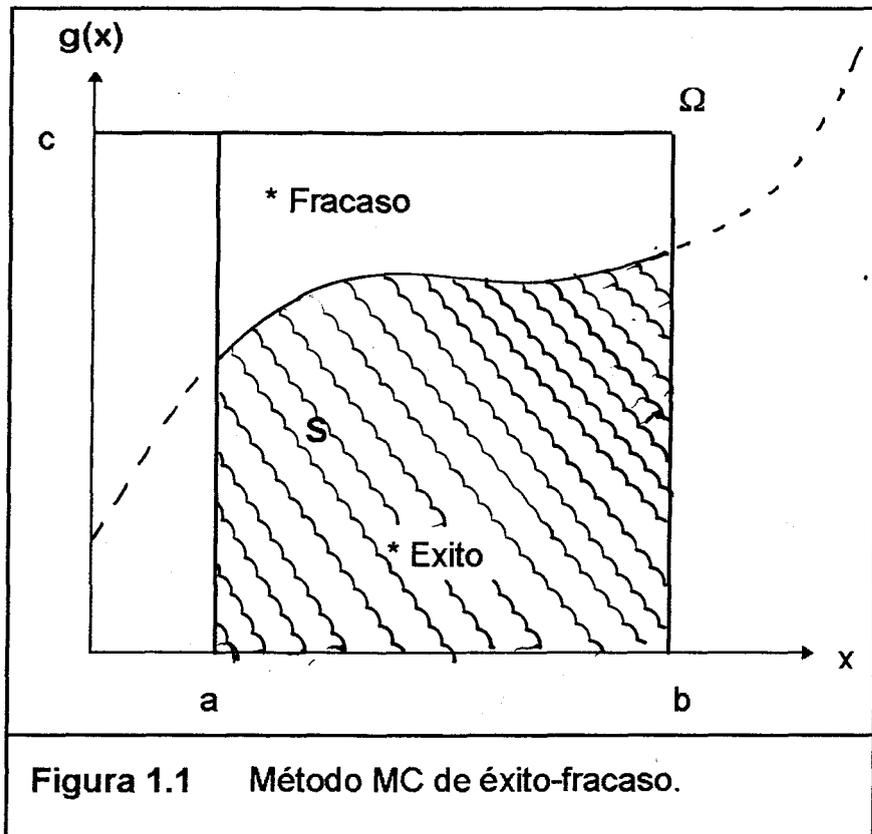


Figura 1.1 Método MC de éxito-fracaso.

$$P = \frac{\text{area } S}{\text{area } \Omega} = \frac{\int_a^b g(x) dx}{c(b-a)} = \frac{I}{c(b-a)}$$

Supongamos generados N vectores aleatorios independientes $(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots, (X_n, Y_n)$. El parámetro P puede ser estimado por:

$$\hat{P} = \frac{N_H}{N} \quad (15)$$

siendo N_H el número de veces que se verifica $g(x_i) > y_i$, en la serie de ensayos $i=1, 2, \dots, N$, por consiguiente una estimación para I sería entonces:

$$\hat{I} = c(b-a)\hat{P} = c(b-a)\frac{N_H}{N} \quad (16)$$

siendo

$$E[\hat{I}] = c(b-a) \cdot E\left[\frac{N_H}{N}\right] = c(b-a) \cdot P = I \quad (17)$$

es decir, que por este procedimiento se obtiene un estimador centrado de la integral I.

1.3.2. Método de la media muestral

Otra forma de calcular la integral, es representarla como el valor esperado de una variable aleatoria. Reescribamos la integral en la forma:

$$I = \int_a^b \frac{g(x)}{f(x)} f(x) dx \quad (18)$$

siendo $f(x)$ una función de densidad correspondiente a la variable aleatoria x .

Entonces

$$I = E_x \left[\frac{g(x)}{f(x)} \right] \quad (19)$$

Supongamos que la variable aleatoria se distribuye según la función de densidad siguiente:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & \text{si } a < x < b \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (20)$$

estando entonces x uniformemente distribuida entre a y b . En este caso

$$\begin{aligned} I &= \int_a^b g(x) dx = \int_a^b (b-a) \cdot g(x) \cdot \frac{1}{b-a} dx = \\ &= (b-a) \int_a^b g(x) \cdot \frac{1}{b-a} dx = (b-a) \cdot E(g(x)) \end{aligned} \quad (21)$$

Por lo tanto una estimación muestral de I sería

$$I = (b-a) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(x_i) \quad (22)$$

y un estimador para la varianza sería:

$$\widehat{\text{var}}[I] = \frac{\text{varg}}{N} = \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{N-1} \left[\sum g^2(x_i) - N \left(\frac{\sum g(x_i)}{N} \right)^2 \right] =$$

$$= \frac{1}{N-1} \left[\frac{\sum g^2(x_i)}{N} - \left(\frac{\sum g(x_i)}{N} \right)^2 \right] \quad (23)$$

donde se ha usado como estimador para $\text{var}[g]$ la cuasivarianza muestral. Por otra parte, la varianza de I puede calcularse a partir de la expresión (5), de la forma siguiente:

$$\text{var}I = \frac{\text{var}[(b-a) \cdot g(x)]}{N} =$$

$$= \frac{1}{N} \left\{ \int (b-a)^2 \cdot g^2(x) \frac{1}{b-a} dx - \left[\int (b-a) \cdot g(x) \cdot \frac{1}{b-a} dx \right]^2 \right\} = \quad (24)$$

$$= \frac{1}{N} \left\{ (b-a) \int g^2(x) dx - \left[\int g(x) dx \right]^2 \right\}$$

1.4. Técnicas de reducción de la varianza

1.4.1 Muestreo estratificado

Consiste en dividir el intervalo de integración en varios subintervalos, aplicando el método de Montecarlo independientemente en cada uno de ellos. En el caso de una variable unidimensional el estimador de

$$\int_a^b g(x) dx \quad (25)$$

tomará la forma:

$$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_j} (\alpha_j - \alpha_{j-1}) \frac{1}{n_j} g(\alpha_{j-1} + (\alpha_j - \alpha_{j-1}) \zeta_{ij})$$

siendo $a = \alpha_0 \leq \alpha_1 \leq \alpha_2 \dots \leq \alpha_k = b$, y representando por ζ_{ij} a cada uno de los n_j números aleatorios uniformemente distribuidos en (0,1) que corresponden a cada subintervalo de integración.

Un estimador de la varianza puede ser:

$$\hat{\sigma}^2 = \sum_{j=1}^k \frac{(\alpha_j - \alpha_{j-1})}{n_j} \int_{\alpha_{j-1}}^{\alpha_j} g^2(x) dx - \sum_{j=1}^k \frac{1}{n_j} \left\{ \int_{\alpha_{j-1}}^{\alpha_j} g(x) dx \right\}^2 \quad (26)$$

y este valor será menor que la varianza que corresponde a la estimación no estratificada, con tal que se elijan los estratos de modo que la diferencia entre los valores medios de la función g en los distintos estratos sea mayor que la variación de g dentro de ellos.

1.4.2. Método de la función de peso

Consiste en introducir en el cálculo una función de densidad que aumente la probabilidad de obtener puntos en aquellas regiones en que la función a integrar presente una mayor variabilidad.

Si se quiere evaluar la integral n -dimensional:

$$G = \int_{\Omega} g(X) dX \quad (27)$$

se introduce una función $f(X)$ que sea positiva en el dominio Ω y cuya integral valga 1, para asegurar que $f(X)$ sea una función de densidad. Entonces:

$$G = \int_{\Omega} \frac{g(X)}{f(X)} f(X) dX \quad (28)$$

siendo $\frac{g(X)}{f(X)}$ finita, salvo quizá en una cantidad numerable de puntos.

En este caso se evalúa la función $g(X)/f(X)$ en N valores de X que se muestrean con función de probabilidad $f(X)$.

La varianza es en este caso es

$$\text{var}(G) = \int \frac{g(X)^2}{f(X)^2} f(X) dx - G^2 \quad (29)$$

La función f que minimiza la varianza es precisamente proporcional a la función g . Sin embargo emplear una función densidad así no es posible, ya que para ello se requiere conocer la integral de g , y ese problema es justamente el que

estamos tratando de resolver por Montecarlo. En los casos prácticos, por tanto, se elige una función que, siendo fácil de muestrear, sea tan parecida a g como sea posible.

1.4.3 Combinación con integraciones exactas

Si en algún momento de un cálculo Montecarlo se puede sustituir una estimación parcial por el valor exacto, se reduce la varianza. Por ejemplo, si deseamos evaluar la integral:

$$G = \int_{\Omega} g(X, Y) f(X, Y) dX dY \quad (30)$$

donde $f(X, Y)$ es la función de densidad conjunta de X e Y . Si se puede calcular analíticamente la distribución marginal de X :

$$m(X) = \int f(X, Y) dY \quad (31)$$

así como

$$\int g(X, Y) f(X, Y) dY$$

Entonces definiendo:

$$h(X) = \frac{1}{m(X)} \int g(X, Y) f(X, Y) dY \quad (32)$$

podríamos expresar G dependiendo sólo de X

$$G = \int h(X) m(X) dX \quad (33)$$

que se puede evaluar por Montecarlo con una disminución apreciable de la varianza, respecto a la que se obtendría para la integral completa .

1.4.4. Variables correladas

En este caso se calcula la diferencia entre la integral a evaluar y algún modelo resoluble analíticamente $\int h(x) dx$:

$$G = \int g(x) dx = \int [g(x) - h(x)] dx + \int h(x) dx \quad (34)$$

En esta expresión se calcula la primera integral por el método Montecarlo, y la segunda por procedimientos analíticos. Esta técnica reduce la varianza si se verifica:

$$\text{var}\{g(x)-h(x)\} \leq \text{var}\{g(x)\} \quad (35)$$

lo que ocurre siempre que las funciones $h(x)$ y $g(x)$ sean suficientemente parecidas.

1.4.5. Variables antitéticas

En este método se usa una función que tenga la misma media que la que queremos calcular y una fuerte correlación negativa con ella. Por ejemplo: sea $G = \int_0^1 g(x) dx$ donde $g(x)$ es lineal. $g(1-x)$ tiene la misma media que $g(x)$ y una correlación negativa con ella. La integral G toma exactamente la forma:

$$\frac{1}{2} \int_0^1 [g(x) + g(1-x)] dx \quad (36)$$

quedando el integrando constante. En efecto, si $g(x) = ax+b$

$$G = \frac{1}{2} \int_0^1 [(ax+b) + a(1-x) + b] dx = \frac{1}{2} \int_0^1 (2b+a) dx \quad (37)$$

Si las funciones a integrar son aproximadamente lineales, este método reduce la varianza, ya que el integrando reduce su dispersión.

CAPÍTULO 2

OBTENCIÓN DE ORBITALES POR EL MÉTODO DE Roothaan

2.1 La molécula. Ecuación de Schrödinger.

Abordamos esta sección preliminar desde un punto de vista "molecular", de manera que el tratamiento de los átomos se reduce al de moléculas con un sólo núcleo.

Las moléculas son las cantidades de materia más pequeñas que conservan íntegramente las propiedades químicas de una sustancia pura. Aunque tradicionalmente se ha considerado a las moléculas compuestas por átomos, hoy día considera que ese no es un buen modelo (no es falso, pero sí poco adecuado). En la actualidad los químicos teóricos consideran que lo más conveniente es tratar las moléculas como "sistemas de núcleos y electrones". El motivo es fácil de entender: los átomos se encuentran tan perturbados al formar parte de las moléculas, que, a menudo, sólo se reconocen por sus núcleos. Además, al ser los electrones totalmente indiscernibles unos de otros, no se puede distinguir a qué átomo pertenece cada electrón del conjunto.

Por consiguiente se considera a las moléculas compuestas por núcleos y electrones. Para llevar a cabo el cálculo teórico de las propiedades de una molécula se puede considerar a sus núcleos como partículas clásicas, y ello es una buena aproximación. Sin embargo sus electrones han de tratarse como *entes cuánticos*, pues el comportamiento cuántico es tanto más acusado cuanto menor es la masa. Desde este punto de vista, las propiedades moleculares más importantes resultan ser una consecuencia del comportamiento cuántico de los electrones. Se supone, asimismo, despreciable el movimiento de los núcleos, que se mantienen, por tanto, fijos en sus posiciones de equilibrio que definen la geometría de la molécula. En realidad se producen movimientos de vibración de los núcleos en torno a las posiciones de equilibrio, tanto más acusados cuanto mayor sea la temperatura, pero el tratamiento de la vibración nuclear puede postergarse a un segundo grado de aproximación.

Los entes cuánticos se rigen por la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n \quad (1)$$

en la que \hat{H} es el *operador hamiltoniano*, que para los electrones de una molécula toma la forma siguiente:

$$\hat{H} = \sum_{\mu} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_A \sum_{\mu} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A\mu}} + \sum_{\nu} \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\mu\nu}} \quad (2)$$

μ, ν = índices correspondientes a los electrones

\hbar = constante de Plank dividida por 2π ($=1.05 \times 10^{-34}$ J×s)

m = masa del electrón (9.11×10^{-31} Kg.)

∇_{μ}^2 (operador Laplaciano) = $\frac{\partial^2}{\partial x_{\mu}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\mu}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\mu}^2}$

A = índice correspondiente a cada núcleo.

Z_A = carga del núcleo A .

e = carga del electrón. (1.60×10^{-19} C)

ϵ_0 = constante de susceptibilidad eléctrica del vacío ($= 8.85 \times 10^{-10}$ F×m)

$r_{A\mu}$ = distancia del núcleo A al electrón μ .

$r_{\mu\nu}$ = distancia entre los electrones μ y ν .

$(x_{\mu}, y_{\mu}, z_{\mu})$ = coordenadas cartesianas del μ -ésimo electrón.

El primer término de la ecuación de Schrödinger está relacionado con la energía cinética de los electrones y el último con la repulsión entre ellos. Ambos son factores que tienden a separar los componentes moleculares. El término central, en cambio, contribuye a que la molécula se mantenga unida.

La función $\Psi(x_{\mu}, y_{\mu}, z_{\mu})$ es la llamada función de onda o función de estado, cumpliéndose que $\int \dots \int_D |\Psi|^2 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$ representa la probabilidad de encontrar los electrones en el dominio de integración D . A partir de (1) pueden, por tanto, determinarse todas las propiedades de la molécula.

El parámetro E_n de la ecuación (1) representa los valores propios del operador \hat{H} y coincide con la energía de la molécula para cada solución aceptable Ψ_n . Sólo puede tomar determinados valores que caracterizan los distintos estados de la molécula. Este fenómeno es el que se conoce con el nombre de "cuantización de la energía".

La ecuación de Schrödinger se plantea por lo general en unidades atómicas, lo que equivale a poner $\hbar=1$, $e=1$ y $4\pi\epsilon_0=1$, en el operador (2), con lo que la ecuación (1) se reduce a:

$$\left[-\sum_{\mu} \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_A \sum_{\mu} \frac{Z_A}{r_{A\mu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu < \mu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right] \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (3)$$

Esta ecuación no es resoluble, en su forma general, por métodos exactos, pero puede resolverse en los casos de interés químico por métodos aproximados, generalmente basados en el "principio variacional" que revisamos en el próximo apartado.

2.2. El principio variacional.

La mayoría de los métodos aproximados de resolución de la ecuación de Schrödinger están basados en el principio variacional, según el cual la mejor solución aproximada de la ecuación de Schrödinger, para el estado fundamental, es la que hace mínima la integral :

$$\tilde{E} = \int \tilde{\psi}^* \cdot \hat{H} \tilde{\psi} \, d\tau \quad (4)$$

donde $\tilde{\psi}$ se supone normalizada:

$$\int \tilde{\psi}^* \cdot \tilde{\psi} \, d\tau = 1 \quad (5)$$

La integral (4) representa la energía aproximada \tilde{E} que corresponde a una función de prueba $\tilde{\psi}$, pues cuando $\tilde{\psi}$ se sustituye por una solución exacta Ψ_n (normalizada) resulta $\tilde{E} = E_n$.

Obsérvese que el principio variacional *no* da directamente soluciones para la ecuación (1), pero permite seleccionar entre diferentes soluciones aproximadas cuál es la mejor. En particular, si la solución de prueba depende de un parámetro " λ " el principio variacional permite encontrar su valor más adecuado, λ_0 , sin más que aplicar la condición de mínimo:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \tilde{\psi}^*(\lambda) \cdot \hat{H} \psi(\lambda) d\tau = 0 \quad (6)$$

El principio variacional está basado en un teorema debido a Eckart (Ref.1), según el cual, si $\tilde{\psi}$ cumple las mismas condiciones de contorno que las soluciones Ψ_i de la ecuación de valores propios $\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i$, entonces necesariamente es:

$$\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau \geq \int \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 d\tau \quad (7)$$

siendo Ψ_0 la función propia correspondiente a la menor energía, esto es, al estado fundamental del átomo o molécula.

2.3. Estructura de las funciones de onda atómicas y moleculares. El determinante de Slater.

Cuando los átomos o las moléculas contienen varios electrones la forma usual de construir la función de prueba $\tilde{\psi}$ consiste en asignar a cada electrón una función $\phi(\vec{r}_i)$, que depende solo de las coordenadas de éste y se llama "orbital". Esta forma de operar viene sugerida por la solución aproximada que se obtiene despreciando las repulsiones interelectrónicas en el operador

hamiltoniano, y conduce a buenos resultados con tal que se escojan adecuadamente los orbitales $\phi(\vec{r}_i)$

Una vez decidido el tipo de funciones monoeléctricas $\phi(\vec{r}_i) = \phi(i)$ que serán utilizadas, se construye la función polielectrónica:

$$\psi(1,2,\dots,n) = N \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (8)$$

llamada *determinante de Slater*, el cual se escribe abreviadamente $\Psi = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n|$. El parámetro N de la función (8) es simplemente una constante de normalización que, si los distintos orbitales ϕ_i son ortonormales, vale $1/\sqrt{n!}$.

La función determinantal (8) cumple dos características cualitativas exigibles a la función de estado de cualquier sistema de electrones:

1) En primer lugar, obsérvese que el simple intercambio de electrones entre sí no debería alterar la molécula. Este hecho viene garantizado por las propiedades de los determinantes, pues con el intercambio de las coordenadas de dos electrones sólo habría un cambio de signo de $\Psi(1 \dots n)$, permaneciendo inalterable el valor de la probabilidad, ya que esta se obtiene con la expresión

$$P = \int \psi^2 d\tau$$

2) Asimismo, se sabe que dos electrones no deberían poder ocupar un mismo lugar en el espacio, pues se repelen con un potencial $1/r_{ij}$, que es infinito si $r_{ij}=0$. También esto queda garantizado, pues cuando dos electrones ocupen el mismo punto, el determinante de Slater tomará valor cero, de manera que la probabilidad de encontrarlos en el mismo punto sería nula, tal como se necesita.

2.4 Sistemas con un número par de electrones y orbitales ortonormales.

El manejo de las funciones determinantaes (8) es complicado, pero se simplifica notablemente cuando los orbitales f_i son ortonormales, es decir cuando :

$$\int \phi_i^* \phi_j = \delta_{ij} \quad (9)$$

en este caso $N = (n!)^{-1/2}$ y el valor aproximado para la energía \tilde{E} , esto es el de la integral (4), resulta ser :

$$\tilde{E} = \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \quad (10)$$

con:

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(\mu) \left[-\frac{\nabla_\mu^2}{2} + \sum_A \frac{Z_A}{r_{A\mu}} \right] \phi_i(\mu) d\tau \quad (11)$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(\mu) \phi_i(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j^*(\nu) \phi_j(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu \quad (12)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(\mu) \phi_j(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j^*(\nu) \phi_i(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu \quad (13)$$

En el caso de que las moléculas -o los átomos- tengan un número par de electrones se puede simplificar la estructura de la función de prueba construyendo un determinante de Slater de la forma :

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_1(n)\alpha(n) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) & \dots & \varphi_1(n)\beta(n) \\ \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_2(n)\alpha(n) \\ \varphi_2(1)\beta(1) & \varphi_2(2)\beta(2) & \dots & \varphi_2(n)\beta(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_m(1)\alpha(1) & \varphi_m(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_m(n)\alpha(n) \\ \varphi_m(1)\beta(1) & \varphi_m(2)\beta(2) & \dots & \varphi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (14)$$

siendo $m = n/2$ el número de orbitales necesarios para caracterizar Ψ y $\alpha(\mu)$ $\beta(\nu)$ "las funciones de spin". El spin es un fenómeno físico de extraordinaria trascendencia en el campo de la física atómica y molecular, en cuya discusión no entraremos aquí. En conexión con el trabajo que se pretende realizar basta conocer simplemente sus consecuencias principales: cada orbital electrónico φ puede emplearse dos veces al construir un determinante de Slater (una con spin α y otra con spin β), sin implicar la anulación de éste. Además se cumplen, cualquiera que sea operador \hat{A} que no actúe sobre el spin, las siguientes igualdades :

$$\int \varphi_m(\mu)\alpha(\mu)\hat{A}\varphi_n(\mu)\beta(\mu) d\tau_\mu = \int \varphi_m(\mu)\hat{A}\varphi_n(\mu) dV_\mu \int \alpha(\mu)\beta(\mu) d\sigma = 0 \quad (15)$$

$$\int \varphi_m(\mu)\alpha(\mu)\hat{A}\varphi_n(\mu)\alpha(\mu) d\tau_\mu = \int \varphi_m(\mu)\beta(\mu)\hat{A}\varphi_n(\mu)\beta(\mu) d\tau_\mu = \int \varphi_m(\mu)\hat{A}\varphi_n(\mu) dV_\mu \quad (16)$$

Esta última integral es independiente del spin, ya que las funciones α y β son ortonormales e independientes de las coordenadas ordinarias.

2.5 El método Roothaan.

El método de Roothaan es un procedimiento para determinar los orbitales φ_i que conviene introducir en el determinante de Slater (14) correspondiente a una molécula. Se basa en dos hipótesis :

1° La función de onda polielectrónica es un determinante de Slater de electrones apareados, como (14).

2° Los orbitales óptimos, que llamaremos φ_i , se expresan como combinación lineal de un conjunto de K funciones $\{\chi_p\}$ elegidas a priori, llamadas funciones de base :

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^k c_{pi} \chi_p \quad (17)$$

La utilidad del método depende por consiguiente (y muy marcadamente) de cuales sean las funciones de base escogidas.

Para sistemas de electrones apareados la energía aproximada vale en este caso:

$$\tilde{E} = 2 \sum_{i=1}^m H_i + \sum_i^m \sum_j^m (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (18)$$

siendo:

$$H_i = \int \varphi_i^*(\mu) \left[-\frac{\nabla_\mu^2}{2} + \sum_A \frac{Z_A}{r_{A\mu}} \right] \varphi_i(\mu) dV_\mu \quad (19)$$

$$J_{ij} = \iint \varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\nu) dV_\mu dV_\nu \quad (20)$$

$$K_{ij} = \iint \varphi_i^*(\mu) \varphi_j(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j^*(\nu) \varphi_i(\nu) dV_\mu dV_\nu \quad (21)$$

cuya diferencia con las integrales (11), (12) y (13) consiste en la ausencia de la variable de spín. Es decir, las integrales (18), (19) y (20) son "corrientes", lo que se representa empleando la notación "dV" -en vez de d τ - para los elementos de volumen. Si además $\varphi_i = \sum_{p=1}^k c_{pi} \chi_p$ entonces la energía aproximada toma la forma:

$$\tilde{E} = 2 \sum_i \sum_p \sum_q c_{pi}^* c_{qi} H_{pq} + \sum_i \sum_j \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s c_{pi}^* c_{qi} c_{rs}^* c_{js} [2(pq|rs) - (pr|qs)] \quad (22)$$

siendo H_{pq} las integrales monoeléctricas:

$$H_{pq} = \int \chi_p^*(\mu) \left[-\frac{\nabla_\mu^2}{2} + \sum_A \frac{Z_A}{r_{A\mu}} \right] \chi_q(\mu) dV_\mu \quad (23)$$

y $(pq|rs)$ las integrales bielectrónicas:

$$(pq|rs) = \iint \chi_p^*(\mu) \chi_q(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \chi_r^*(\nu) \chi_s(\nu) dV_\mu dV_\nu \quad (24)$$

La principal diferencia entre éstas y las integrales (18), (19) y (20) consiste en que mientras en aquellas aparecían las funciones desconocidas ϕ_i , en éstas solo aparecen funciones *conocidas* χ_p .

A consecuencia del principio variacional (7), la mejor forma de elegir los ϕ_i es minimizar la función \tilde{E} -que depende exclusivamente de los coeficientes C_{pi} - manteniendo las condiciones de ortonormalidad de las ϕ_i . Estas equivalen a que sea :

$$\sum_p \sum_q (c_{pi}^* c_{qj} S_{pq} - \delta_{ij}) = 0 \quad \forall i, j \quad (25)$$

con :

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dV \quad (26)$$

Los valores óptimos de los coeficientes C_{pi} pueden obtenerse aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange, esto es, igualando a cero las derivadas respecto a los coeficientes de la función :

$$E(c_{pi}) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \sum_p \sum_q [c_{pi} c_{qj} S_{pq} - \delta_{ij}] \quad (27)$$

en la que λ_{ij} son los multiplicadores. Debido a las propiedades de los determinantes es posible tomar $\lambda_{ij} = -2\varepsilon_i \delta_{ij}$ lo que simplifica el problema notablemente. Las ecuaciones obtenidas por este procedimiento (ref. 2) resultan ser :

$$\sum_{p=1}^k c_{ip} (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) = 0 \quad (28)$$

con :

$$F_{pq} = H_{pq} + \sum_j \sum_r \sum_s c_{rj}^* c_{sj} [2(pq|rs) - (pr|qs)] \quad (29)$$

Estas ecuaciones son las "ecuaciones de Roothaan", y la matriz F_{pq} que les corresponde es la "matriz de Fock".

El sistema obtenido no es lineal, pues la matriz F_{pq} contiene a las incógnitas C_{pi} , por lo que ha de resolverse por un procedimiento iterativo que consta de los siguientes pasos :

1) Se elige un conjunto de orbitales ϕ_i^0 definidos con unos coeficientes que sean razonablemente próximos a las soluciones buscadas.

2) Se construye la matriz F_{pq} correspondiente

3) Se resuelve el sistema de ecuaciones $\sum C_{ip} (F_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) = 0$.

4) Se repite el ciclo (1 -> 2 -> 3) tomando en 1) los coeficientes obtenidos en el último paso del ciclo anterior, hasta que se alcance autoconsistencia, bien en los coeficientes o en la energía, según se considere oportuno (en general, suele alcanzarse antes un valor constante en la energía que en los coeficientes).

En principio habría que resolver un sistema de ecuaciones diferente para cada orbital, pero como los sistemas correspondientes a todos los electrones resultan equivalentes, basta obtener las soluciones de uno solo de ellos y seleccionar las que correspondan a los valores de ϵ_i más bajos (hay que seleccionar una solución por cada par de electrones, debido al uso doble de cada orbital que permite la existencia del spín).

La energía final se calcula a partir de la fórmula (21), que en los programas se ha reescrito en la forma :

$$\tilde{E} = \sum_i \sum_p \sum_q c_{pi}^* c_{qi} (F_{pq} + H_{pq}) \quad (30)$$

que resulta más cómoda de evaluar que (21).

En general basta que los coeficientes de partida sean próximos a los que definen la solución buscada para que el procedimiento converja hasta esta. A veces, no obstante, se dan situaciones de convergencia oscilante, o de convergencia hacia una solución que no es la deseada por corresponder a un *estado excitado*, cuando lo que generalmente se busca es la que corresponde al *estado fundamental*. Los problemas de convergencia se resuelven casi siempre repitiendo los cálculos con unos coeficientes de partida diferentes.

CAPÍTULO 3

INTEGRALES MONOELECTRÓNICAS

3.1 Introducción.

Se conoce con el nombre de integrales monoeléctricas aquellas en las que intervienen las coordenadas de un solo electrón, como las S_{ij} y H_{ij} , presentes en el método de Roothaan. Las integrales S_{ij} se llaman integrales de solapamiento, y las H_{ij} integrales de energía monoeléctricas

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos con un programa, elaborado por nosotros, que permite evaluar por Montecarlo las integrales S_{ij} y H_{ij} . Se suministra, además, información sobre las líneas generales de este programa, que incluye una explicación sobre la forma en que se estima el error cometido y de como se mejora la eficiencia del cálculo. En las últimas páginas de este capítulo pueden verse algunos ejemplos de resultados obtenidos y un organigrama.

3.2 Integrales de solapamiento

Son del tipo :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\tau \quad (1)$$

Normalmente, las funciones de base χ_{μ} , χ_{ν} son reales, se encuentran expresadas en coordenadas polares esféricas ($0 < r < \infty$, $0 < \vartheta < \pi$, $0 < \varphi < 2\pi$), y tienen sus variables separadas, esto es :

$$\chi_{\mu}(r, \vartheta, \varphi) = R_{\mu}(r) \cdot T_{\mu}(\vartheta) \cdot F_{\mu}(\varphi) \quad (2)$$

(y análogamente χ_{ν}). Para las pruebas a realizar supondremos que χ_{μ} son orbitales de Slater reales (Ref. 2):

$$\chi_\mu = N_\mu r^{n_\mu} \exp(-\alpha_\mu r) P_l^{|m|}(\cos \vartheta) \cdot \begin{cases} \text{sen } m\varphi \\ \text{cos } m\varphi \end{cases} \quad (3)$$

en los que $P_l^{|m|}$ son los polinomios asociados de Legendre (Ref. 3) y N_μ viene dado por la condición :

$$\int \chi_\mu^2 d\tau = 1 \quad (4)$$

esto es:

$$N_\mu^2 \int_0^\infty r^{2n_\mu+2} e^{-2\alpha_\mu r} dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left| P_l^{|m|}(\cos \vartheta) \cdot \begin{cases} \text{sen } m\varphi \\ \text{cos } m\varphi \end{cases} \right|^2 \text{sen } \vartheta d\varphi dr \quad (5)$$

Ahora bien, dado que :

$$\int_0^\infty u^n e^{-au} du = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (6)$$

resulta :

$$\int_0^\infty r^{2n+2} e^{-\alpha r} dr = \frac{(2n+2)!}{2^{2n+3} \alpha^{2n+3}} \quad (7)$$

Por otra parte, se tiene:

$$\int_0^{2\pi} \text{sen}^2 m\varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \text{cos}^2 m\varphi d\varphi = \begin{cases} 2\pi & \text{si } m = 0 \\ \pi & \text{si } m \geq 1 \end{cases} \quad (8)$$

$$\int_0^\pi \left| P_l^m(\cos \theta) \right|^2 \text{sen } \theta d\theta = \frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!} \quad (9)$$

de manera que resulta inmediato deducir :

$$N_\mu = \frac{2^{m_\mu+1}}{\sqrt{(1+\delta_{m_\mu 0})\pi}} \cdot \left(\frac{\alpha^{2n_\mu+3}}{(2n_\mu+2)!} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{(2l_\mu+1)(l_\mu-m_\mu)!}{(l_\mu+m_\mu)!} \right)^{1/2} \quad (10)$$

que en el caso -bastante habitual- en que $l_\mu = m_\mu = 0$, se reduce a :

$$N_m(l=0, m=0) = \left(\frac{2^{2n_m+1} \alpha^{2n_m+3}}{\pi(2n_m+2)!} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Las integrales de solapamiento pueden resolverse por separación de variables en coordenadas polares (Ref. 4). Pero tal método no será aplicable al tratar integrales más complicadas, de manera que se plantea la resolución por Monte Carlo sin hacer un uso explícito de la separación de variables.

3.3 Aplicación del Método de Montecarlo a la resolución de las integrales de solapamiento.

La integral a evaluar es :

$$\int \chi_\mu \chi_\nu d\tau \quad (12)$$

con

$$\chi_\mu = N_\mu r^{n_\mu} \exp(-\alpha_\mu r) P_l^{(m_\mu)}(\cos\theta) \cdot \begin{cases} \text{sen } m_\mu \varphi \\ \text{cos } m_\mu \varphi \end{cases} \quad (13)$$

así que I toma la forma :

$$I = N_\mu N_\nu \iiint r^{n_\mu+n_\nu} e^{-[\alpha_\mu+\alpha_\nu]r} P_l^{(m_\mu)}(\cos\theta) \cdot P_l^{(m_\nu)}(\cos\theta) \cdot \begin{cases} \text{sen } m_\mu \varphi \\ \text{cos } m_\mu \varphi \end{cases} \cdot \begin{cases} \text{sen } m_\nu \varphi \\ \text{cos } m_\nu \varphi \end{cases} r^2 \text{sen } \theta dr d\theta d\varphi \quad (14)$$

donde r varía de 0 a infinito, θ de 0 a π y φ de 0 a 2π .

donde r varía de 0 a infinito, θ de 0 a π y ϕ de 0 a 2π .

Para calcular estas integrales se toma como función de densidad :

$$W(r,\theta,\phi) = C \exp(-\alpha r) \text{sen } \theta \quad (15)$$

donde α es un parámetro que conviene optimizar de forma que disminuya la varianza de las estimaciones, y $C = \frac{\alpha}{4\pi}$, valor que se deduce despejando C en la condición:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} C \cdot \exp(-\alpha r) \text{sen } \theta d\theta d\phi dr \quad (16)$$

Esta función tiene la ventaja de poderse muestrear con facilidad, ya que:

$$\text{marginal de } \theta = C \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} e^{-\alpha r} \text{sen } \theta d\phi dr d\theta = \frac{1}{2}(1 - \cos \theta) \quad (17)$$

por lo que $\theta = \arccos(1-2\gamma)$

$$\text{marginal de } r = C \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} e^{-\alpha r} \text{sen } \theta d\theta d\phi = 1 - e^{-\alpha r} \quad (18)$$

así que $r = -\frac{1}{\alpha} \ln(1-\gamma)$

$$\text{marginal de } \phi = C \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} e^{-\alpha r} \text{sen } \theta d\theta dr = \frac{\phi}{2\pi} \quad (19)$$

por lo que $\phi = 2\pi\gamma$

siendo γ valores aleatorios con distribución uniforme (0,1). Se evita así el problema de tener que muestrear directamente la r en un intervalo infinito.

$$I = C^{-1} N_{\mu} N_{\nu} \left[r^{n_{\mu} + n_{\nu} + 2} \exp(-[\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu} - \alpha]r) P_{\mu}^{|\mathbf{m}_{\mu}|}(\cos \theta) \cdot P_{\nu}^{|\mathbf{m}_{\nu}|}(\cos \theta) \right. \\ \left. \begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{sen } m_{\mu} \varphi \\ \text{cos } m_{\mu} \varphi \end{matrix} \right\} \cdot \left\{ \begin{matrix} \text{sen } m_{\nu} \varphi \\ \text{cos } m_{\nu} \varphi \end{matrix} \right\} r^2 \text{sen } \vartheta \, dr \, d\theta \, d\varphi \end{matrix} \right] \quad (20)$$

que si $l_{\mu} = l_{\nu} = 0$ y $n_{\mu} = n_{\nu} = 0$, se reduce a :

$$I = C^{-1} N_{\mu} N_{\nu} \left[r^{n_{\mu} + n_{\nu} + 2} \exp(-[\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu} - \alpha]r) \right] \quad (21)$$

3.4 Estimación del error estándar de la integral calculada.

En igualdad de las demás condiciones de cálculo, si se repite, por ejemplo, 10 veces la evaluación de una integral empleando cada vez $NN = N/10$ puntos diferentes, y se halla la media de estas 10 estimaciones de la integral, el valor obtenido coincidirá con el conseguido evaluando directamente la integral con los N puntos. Este modo de actuar, sin embargo, proporciona un método muy sencillo para estimar la magnitud del error cometido al calcular la integral por el método Montecarlo. El error estándar correspondiente a la media de los 10 valores f independientes obtenidos es:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{\sum (f_i - \bar{f})^2}{10 - 1}} \quad (22)$$

siendo \bar{f} la media de éstos:

$$\bar{f} = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} f_i \quad (23)$$

Como ya se ha advertido, este valor medio, \bar{f} , obtenido con las 10 estimaciones de la integral coincide con el valor que se habría conseguido calculando la integral directamente con el conjunto total de N puntos.

El error estándar correspondiente a la evaluación final, \bar{f} , de la integral será menor que la cota indicada por σ_f , puesto que en total se han usado 10 veces

más puntos, ya que, como es bien sabido, el error esperado para un cálculo Montecarlo es proporcional a $N^{-1/2}$; luego el error esperado para la media $\bar{f} = \sum_{i=1}^{10} f_i / 10$ puede suponerse $\sqrt{10}$ veces menor que el calculado para cada una de sus componentes f_i . Por consiguiente, dividiendo el cálculo de nuestras integrales -por ejemplo- en 10 "bloques" de $N/10$ puntos cada uno (siendo N la cantidad de números aleatorios que se haya decidido emplear en el cálculo Montecarlo). Hallando la media de los 10 resultados y su desviación típica, y dividiendo ésta última por $\sqrt{10} \cong 3$ obtendremos, junto al valor de la integral una estimación de su error standard. La utilidad de esta última acotación puede comprobarse mediante la comparación de integrales calculadas por Montecarlo con sus valores exactos.

3.5 Optimización de la parte radial de la función densidad

En esta sección se da una condición analítica que debe cumplir el parámetro α que corresponde a una función densidad del tipo $\alpha e^{-\alpha x}$, cuando es utilizada para evaluar $\int F(x) dx$. Aplicando esta condición en nuestro caso, se ha obtenido una expresión para α que minimiza la varianza de las integrales tratadas. Se ha usado el valor suministrado por esta expresión en el programa que calcula las integrales monoelectrónicas (α es optativa en el programa), consiguiéndose así valores para estas integrales de una precisión muy aceptable.

Si la integral a evaluar con f.d. del tipo $\alpha e^{-\alpha x}$ es $\int F(x) dx$, entonces

$$\begin{aligned} \text{var} I &= \int \left(\frac{F(X)}{\alpha e^{-\alpha x}} \right)^2 \cdot \alpha e^{-\alpha x} dx - \left[\int \frac{F(X)}{\alpha e^{-\alpha x}} \cdot \alpha e^{-\alpha x} dx \right]^2 = \\ &= \int \frac{F^2(X)}{\alpha e^{-\alpha x}} dx - \left[\int F(x) dx \right]^2 \end{aligned} \quad (24)$$

donde sólo depende de α el primer sumando.

Para seleccionar a que haga la varianza mínima se impone la condición :

$$\frac{\partial \text{var} I}{\partial \alpha} = 0 \quad (25)$$

lo que conduce a la expresión :

$$\boxed{\frac{1}{\alpha} \int F^2 e^{+\alpha x} dx = \int x F^2(x) e^{\alpha x} dx} \quad (26)$$

Aplicando esta condición en nuestro caso, en el cual :

$$F(r) = r^{n_\mu + n_\nu + 2} \exp[-(\alpha_\mu + \alpha_\nu)r] \quad (27)$$

Se obtiene :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\alpha} \int r^{2n_\mu + 2n_\nu + 4} \exp[-(2\alpha_\mu + 2\alpha_\nu + \alpha)r] dr = \\ & = \int_0^\infty r^{2n_\mu + 2n_\nu + 5} \exp[-(2\alpha_\mu + 2\alpha_\nu + \alpha)r] dr \end{aligned} \quad (28)$$

Tomando :

$$\begin{aligned} n &= 2n_\mu + 2n_\nu + 4 \\ \beta &= 2\alpha_\mu + 2\alpha_\nu + \alpha \\ y &= \beta r \end{aligned} \quad (29)$$

la expresión (28) se transforma en :

$$\frac{1}{\alpha} \int r^n e^{-\beta r} dr = \int r^{n+1} e^{-\beta r} dr \quad (30)$$

y, aplicando que:

$$\int_0^{\infty} y^n \exp(-y) = n! \quad (31)$$

se deduce

$$\alpha = \frac{\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu}}{n_{\mu} + n_{\nu} + 3} \quad (32)$$

Se ha comprobado que el programa cuyo organigrama se reproduce al final del capítulo da valores mínimos para el error standard justamente en las proximidades del valor de α calculado por (32), y que además las variaciones de α alrededor de su valor óptimo sólo producen alteraciones significativas en la varianza si son muy amplias.

Para hacer esta comprobación se ha utilizado el programa para calcular diferentes integrales, variando para cada una de sus estimaciones el valor de α , y obteniendo en cada caso el valor $\sigma(\alpha)$ correspondiente. Se ha observado de esta manera que la función $\sigma(x)$ tiene aproximadamente la forma indicada en la figura 3.1. En ella puede apreciarse que hay un "valle" con uno o varios mínimos relativos poco pronunciados, debidos seguramente al simple "ruido" numérico del cálculo. Es importante subrayar que el intervalo ocupado por el "valle" varía muy poco con la semilla utilizada para generar los números aleatorios, mientras que la posición concreta de los mínimos dentro del valle depende bastante del valor asignado a la citada semilla.

En la tabla 3.1 se dan los límites (aproximados) para el valle que corresponde a diferentes integrales, todas ellas obtenidas con $\alpha_{\mu} = \alpha_{\nu} = 0.5$ y 10^5 puntos.

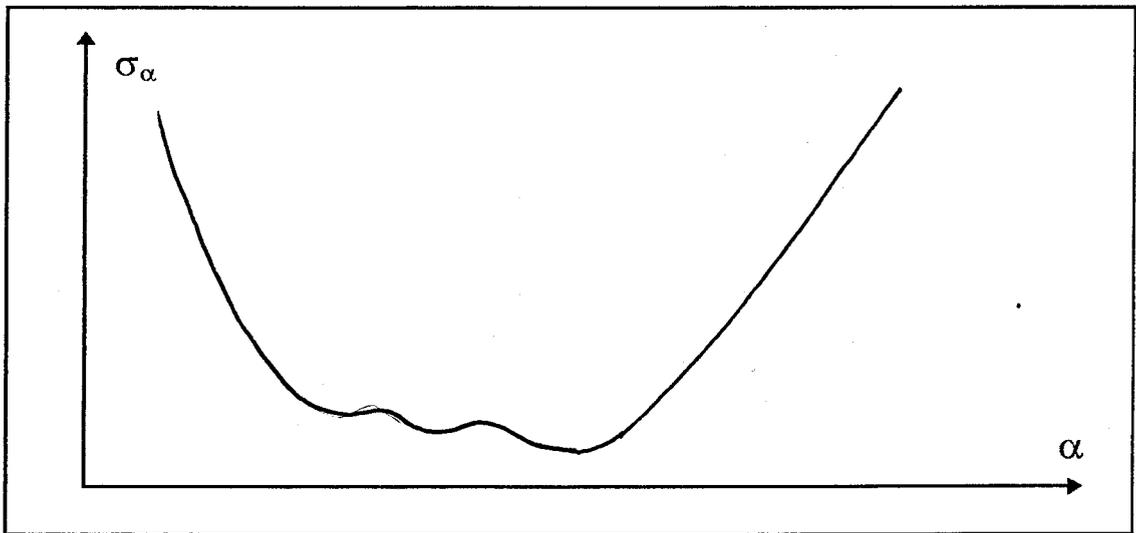


Figura 3.1 Error estándar en función del parámetro α

$l_\mu=l_v$	$n_\mu=n_v$	semilla	límites del valle		valor dado por (32)	
0	0	1	0.05	0.45	0.33	
		2	0.05	0.60		
	1	1	0.04	0.65	0.20	
		2	0.02	0.70		
	2	1	0.02	0.50	0.14	
		2	0.03	0.50		
	3	1	1	0.02	0.37	0.11
			2	0.03	0.38	
1	1	1	0.04	0.50	0.20	
		2	0.03	0.60		
	2	1	0.02	0.35	0.14	
		2	0.03	0.45		
2	2	1	0.02	0.32	0.11	
		2	0.03	0.35		

Tabla 3.1 Intervalos de valores del parámetro α que conduce a varianzas bajas en la integral estimada

3.6 Adaptacion para calcular las integrales de energia

Sabiendo que la expresión en coordenadas polares del operador Laplaciano es:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (33)$$

y dada la expresión (3) de los orbitales de base, se puede comprobar que:

$$H_{\mu\nu} = \frac{-\alpha_\nu}{2} \int \chi_\mu^* \chi_\nu \, d\tau + (\alpha - Z) \int \chi_\mu^* \frac{1}{r} \chi_\nu \, d\tau \quad (34)$$

La primera integral es una integral de solapamiento y la segunda presenta ligeras modificaciones con respecto a ésta.

Para mayor generalidad el programa que se ha elaborado calcula integrales del tipo

$$\int \chi_\mu (r^{n_0} \cos m_0 \vartheta) \chi_\nu \, d\tau \quad (35)$$

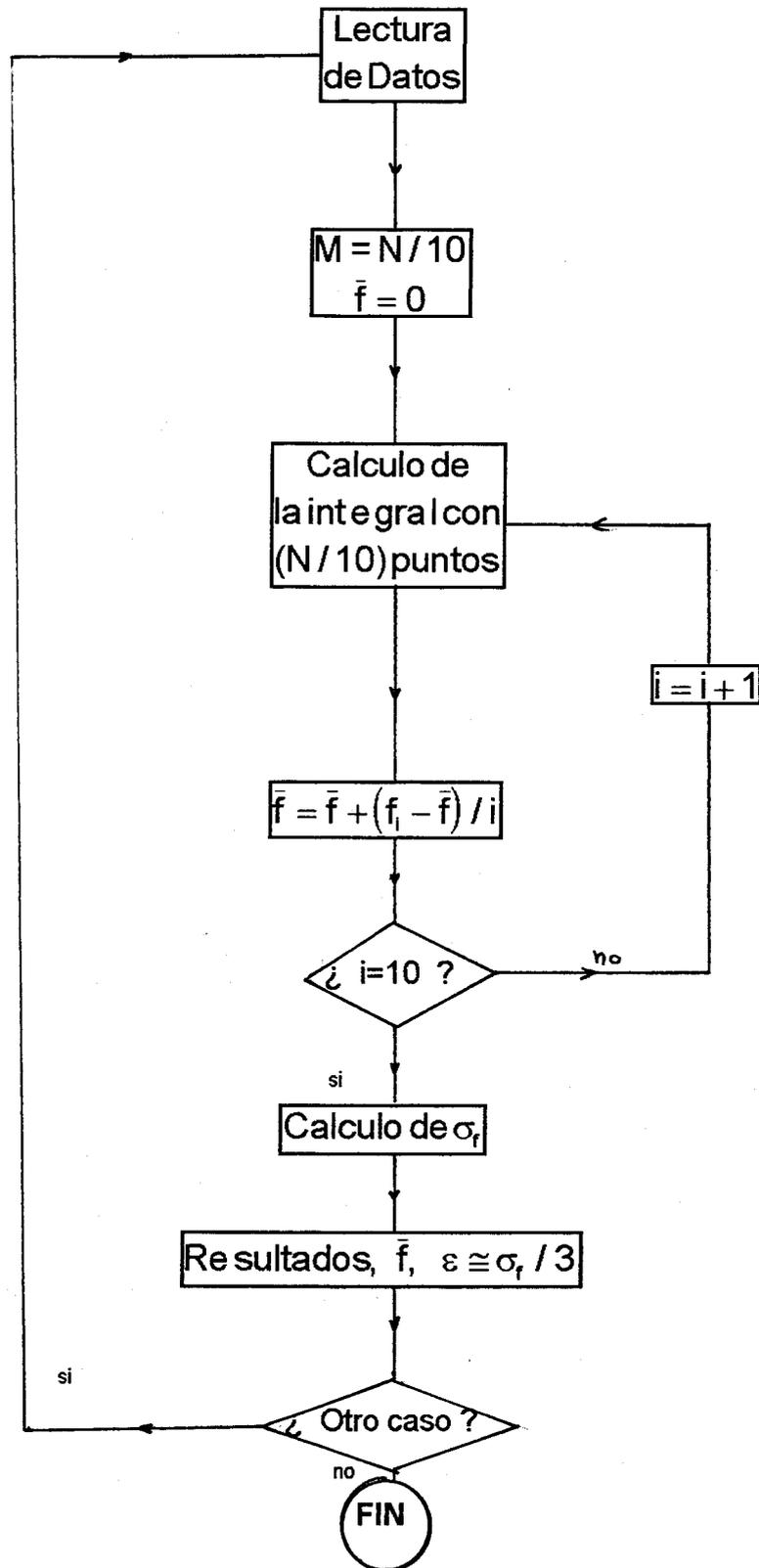
con m_0 y n_0 enteros y que es obviamente aplicable a la resolución de las integrales $S_{\mu\nu}$ y $H_{\mu\nu}$, y que puede utilizar la misma función de densidad (15) definida en el apartado anterior. En este caso la función a evaluar deberá ser:

$$r^{n_\mu + n_\nu + n_0 + 2} \exp(-\alpha_\mu + \alpha_\nu - \alpha) \cos(m_0 \vartheta) \quad (36)$$

y el exponente óptimo para la función densidad será ahora:

$$\alpha = \frac{\alpha_\mu + \alpha_\nu}{n_\mu + n_\nu + n_0 + 3} \quad (37)$$

3.7 Organigrama de un programa para calcular las integrales monoelectrónicas por Montecarlo



3.8 Ejemplos de resultados del programa de cálculo de integrales monoeléctricas por el método Montecarlo

Los integrandos son $r^2e^{-2r} \sin\theta$ en el primer y segundo ejemplo y $r^4e^{-2r} \cos\theta \sin\theta$ en el tercero. Los resultados exactos son 1.00000; 1.00000; 1.44337

```
ELEMENTO NUMERO 1
NR= 0 NT= 0
N1,L1,M1= 0 0 0      N2,L2,M2= 0 0 0
EXPONENTES A1, A2: 1.000 1.000
```

```
EXPONENTE DE LA FUNCION DE PESO: .670
NUMERO DE PUNTOS EMPLEADOS: 10000
INICIALIZADOR: 1
```

```
VALOR DE LA INTEGRAL: .99295788
ERROR ESTIMADO: .00881004
TIEMPO EMPLEADO: 0 HORAS 0 MINS 1.0 SEGS
```

```
ELEMENTO NUMERO 2
NR= 0 NT= 0
N1,L1,M1= 0 0 0      N2,L2,M2= 0 0 0
EXPONENTES A1, A2: 1.000 1.000
```

```
EXPONENTE DE LA FUNCION DE PESO: .670
NUMERO DE PUNTOS EMPLEADOS: 1000000
INICIALIZADOR: 1
```

```
VALOR DE LA INTEGRAL: 1.00088873
ERROR ESTIMADO: .00057296
TIEMPO EMPLEADO: 0 HORAS 1 MINS 42.5 SEGS
```

```
ELEMENTO NUMERO 3
NR= 1 NT= 1
N1,L1,M1= 1 0 0      N2,L2,M2= 1 1 0
EXPONENTES A1, A2: 1.000 1.000
```

```
EXPONENTE DE LA FUNCION DE PESO: .333
NUMERO DE PUNTOS EMPLEADOS: 1000000
INICIALIZADOR: 1
```

```
VALOR DE LA INTEGRAL: 1.44278782
ERROR ESTIMADO: .00171802
TIEMPO EMPLEADO: 0 HORAS 1 MINS 53.4 SEGS
```

CAPITULO 4

INTEGRALES BIELECTRÓNICAS

4.1 Introducción

Se llaman integrales bielectrónicas a las que incluyen las coordenadas de dos electrones. En el método Roothaan corresponden a las designadas con la notación "(pq|rs)" en la bibliografía química.

En este capítulo se describe un programa construido para evaluar, vía Montecarlo, este tipo de integrales que -como en el caso de las monoelectrónicas tratadas en el capítulo anterior también incluye una estimación del error cometido.

4.2 Las integrales (pq|rs)

Son del tipo:

$$(pq|rs) = \iint \chi_p^*(1)\chi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r^*(2)\chi_s(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (1)$$

emplendo la notación química. En la bibliografía física es más frecuente la notación:

$$\langle pq|rs \rangle = \iint \chi_p^*(1)\chi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(1)\chi_s(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2)$$

pues se da más importancia al carácter complejo de las funciones de base que en los trabajos químicos, donde habitualmente las funciones de base son reales y se prefiere agruparlas teniendo en cuenta al electrón a que hacen referencia. Esta duplicidad de notaciones es origen de frecuentes confusiones. En este trabajo se utiliza la notación química.

Aunque las funciones χ_μ tienen sus variables separadas no ocurre lo mismo con la integral, pues r_{12} representa la distancia entre ambos electrones. Si se calcula r_{12} en coordenadas polares, a partir de su expresión en cartesianas:

$$r_{12} = \sqrt{x_{12}^2 + y_{12}^2 + z_{12}^2} \quad (3)$$

$$x_{12} = x_1 - x_2 = r_1 \cos \theta_1 \cos \varphi_1 - r_2 \cos \theta_2 \cos \varphi_2$$

$$y_{12} = y_1 - y_2 = r_1 \sin \theta_1 \sin \varphi_1 - r_2 \sin \theta_2 \sin \varphi_2$$

$$z_{12} = z_1 - z_2 = r_1 \cos \theta_1 - r_2 \cos \theta_2$$

se comprueba que, efectivamente, sus variables no son fácilmente separables.

La resolución analítica de esta clase de integrales, aunque factible en el caso atómico, es ya sumamente complicada. En el caso molecular solo pueden resolverse analíticamente en casos especiales. Por eso resulta particularmente útil el método de Montecarlo

Cuando se emplean como funciones de base los orbitales de Slater, introducidos al tratar las integrales monoeléctricas :

$$\chi_{\mu} = N_{\mu} r^{\mu} \exp(-\alpha_{\mu} r) P_l^{m_l}(\cos \vartheta) \cdot \begin{cases} \text{sen } m\varphi \\ \text{cos } m\varphi \end{cases} \quad (4)$$

las integrales bielectrónicas toman la forma:

$$K \iint \frac{r_1^{n_1} r_2^{n_2} \exp(c_1 r_1) \exp(c_2 r_2) P(\theta_1, \theta_2) A(\varphi_1, \varphi_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (5)$$

siendo:

$$K = N_p \cdot N_q \cdot N_r \cdot N_s;$$

$$n_1 = n_p + n_q; n_2 = n_r + n_s;$$

$$c_1 = -(\alpha_p + \alpha_q); c_2 = -(\alpha_r + \alpha_s).$$

P y A son las partes angulares, que dependen de los índices l_p, l_q, l_r, l_s y m_p, m_q, m_r, m_s .

Cuando $l_i = m_i = 0$, que es el caso más sencillo la integral toma la forma:

$$K \iint \frac{r_1^{n_1} r_2^{n_2} \exp(c_1 r_1) \exp(c_2 r_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (6)$$

y sustituyendo las expresiones de las diferenciales resulta:

$$K \iint \frac{r_1^{n_1+2} r_2^{n_2+2} \exp(c_1 r_1) \exp(c_2 r_2) \sin\theta_1 \sin\theta_2}{r_{12}} dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (7)$$

La resolución analítica de estas integrales puede hacerse mediante el empleo del desarrollo del término $1/r_{12}$ en armónicos esféricos (Ref. 5):

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{\leq}^l}{r_{\geq}^{l+1}} P_l(\cos\omega_{12}) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{l+1} \frac{r_{\leq}^l}{r_{\geq}^{l+1}} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1) Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) \quad (8)$$

donde ω_{12} es el ángulo entre los vectores de posición de ambos electrones, $P_l(x)$ un polinomio de Legendre y con $r_{<}$ ($r_{>}$) se representa el menor (mayor) de r_1 y r_2 .

El desarrollo (7) conduce a los valores de $(pq|rs)$ que se dan en 11.5, que como se verá son expresiones muy complicadas y solo aplicables a integrales con un solo centro. En el caso de varios centros solo existen soluciones analíticas para algunos casos. Por este motivo planteamos su resolución por Montecarlo.

4.3 Aplicación del método Montecarlo a la evaluación de las integrales $(pq|rs)$.

Para calcular la integral (7) se toma como función de densidad:

$$W(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) = \exp(-p_1 r_1 - p_2 r_2) \sin\theta_1 \sin\theta_2 \quad (9)$$

obtenida como un producto de las usadas en las integrales monoeléctricas. El procedimiento de muestreo es también análogo al empleado con aquellas, aplicado sucesivamente a la parte que depende de cada uno de los electrones.

También aquí es conveniente elegir los parámetros p_1, p_2 de manera que se reduzca el error standard de las estimaciones de la integral. En esta fase del trabajo se ha tomado, por analogía en el caso de las monoelectrónicas:

$$p_1 = -\frac{c_1}{n_1 + 3} \quad p_2 = -\frac{c_2}{n_2 + 3} \quad (10)$$

cuyos buenos resultados hemos comprobado ampliamente en el caso en que todos los valores de l son nulos. La función a evaluar en este caso resulta ser:

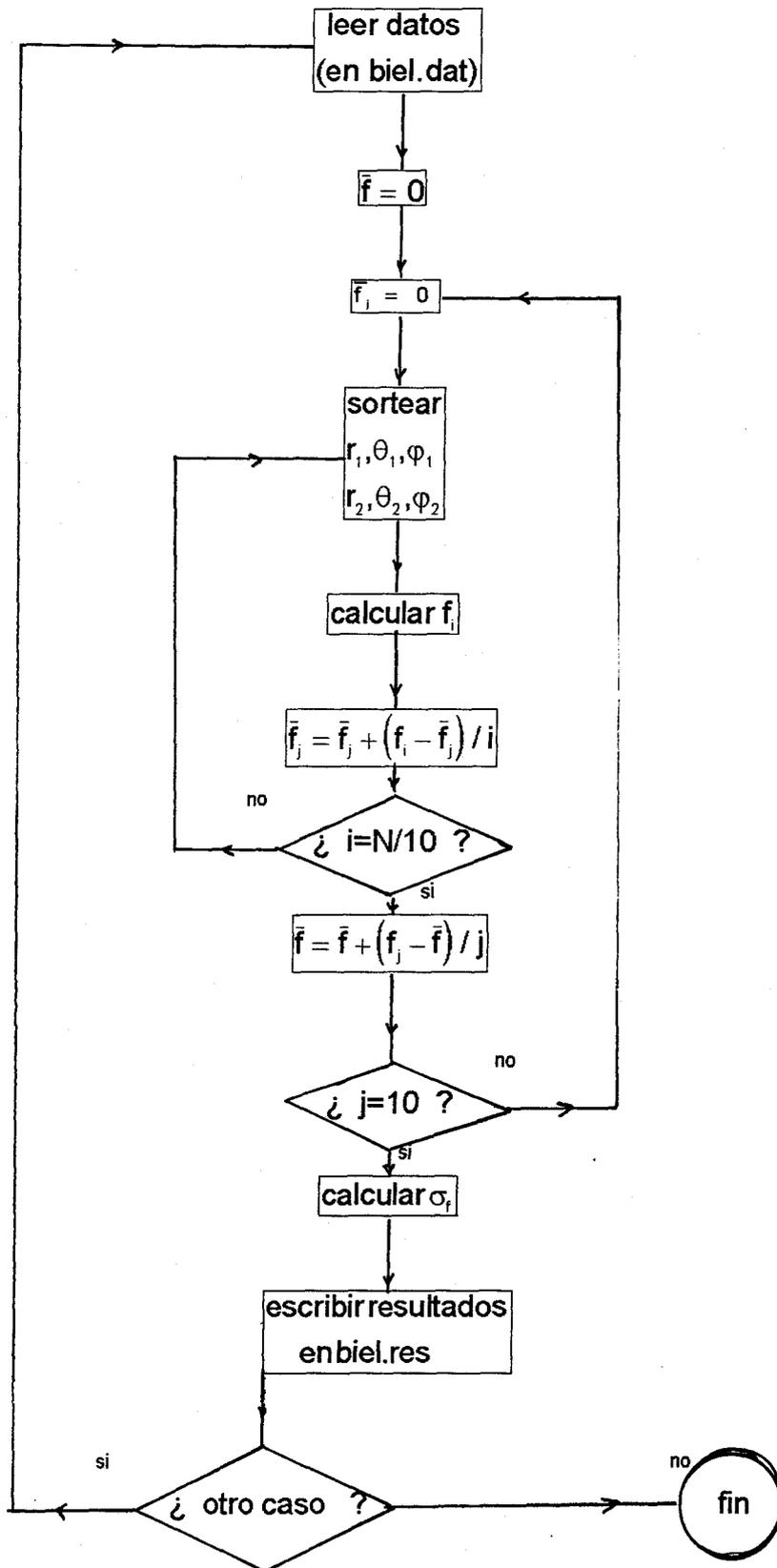
$$\frac{K}{C} \iint \frac{r_1^{n_1+2} r_2^{n_2+2} \exp(c_1 r_1 + p_1 r_1) \exp(c_2 r_2 + p_2 r_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (11)$$

donde el factor de normalización es: $C = \frac{p_1 p_2}{(4\pi)^2}$

En la tabla siguiente pueden verse los valores del error standard correspondientes a los valores de p_1 y p_2 dados por (10) y a otros valores próximos, comprobándose como el error standard aumenta siempre que no usan los valores propuesto por las expresiones (10).

Integral	Parámetros (10) para la función densidad		Error standard usando como parámetros:		
	p_1	p_2	p_1, p_2	$2p_1, 2p_2$	$0.5p_1, 0.5p_2$
(11 11)	0.70	0.70	0.00207	0.00441	0.00284
(22 22)	0.35	0.35	0.00191	0.00282	0.00250
(33 33)	0.223	0.233	0.00172	0.00206	0.00235
(44 44)	0.175	0.175	0.00154	0.00168	0.00226
(22 44)	0.35	0.175	0.00135	0.00255	0.00169
(12 34)	0.467	0.200	0.00115	0.00239	0.00137

4.4 Organigrama de un programa para calcular integrales bielectrónicas por Montecarlo:



4.5 ejemplos de resultados del programa de cálculo de integrales bielectrónicas por Montecarlo

INTEGRAL NUMERO 1

N1,L1,M1= 0 0 0 N2,L2,M2= 0 0 0
A1= 1.000 A2= 1.000
N3,L3,M3= 0 0 0 N4,L4,M4= 0 0 0
A3= 1.000 A4= 1.000

EXPONENTES DE LA FUNCION DE PESO: .670 .670
NUMERO DE PUNTOS EMPLEADOS: 10000
INICIALIZADOR: 1

VALOR DE LA INTEGRAL: .63837464
ERROR ESTIMADO: .00942432
TIEMPO EMPLEADO: 0 HORAS 0 MINS 2.8 SEGS

INTEGRAL NUMERO 2

N1,L1,M1= 0 0 0 N2,L2,M2= 0 0 0
A1= 1.000 A2= 1.000
N3,L3,M3= 0 0 0 N4,L4,M4= 0 0 0
A3= 1.000 A4= 1.000

EXPONENTES DE LA FUNCION DE PESO: .670 .670
NUMERO DE PUNTOS EMPLEADOS: 1000000
INICIALIZADOR: 1

VALOR DE LA INTEGRAL: .62604168
ERROR ESTIMADO: .00071932
TIEMPO EMPLEADO: 0 HORAS 4 MINS 37.0 SEGS

INTEGRAL NUMERO 3

N1,L1,M1= 0 0 0 N2,L2,M2= 0 0 0
A1= 1.000 A2= 1.000
N3,L3,M3= 0 0 0 N4,L4,M4= 0 0 0
A3= 1.000 A4= 1.000

EXPONENTES DE LA FUNCION DE PESO: .670 .670
NUMERO DE PUNTOS EMPLEADOS: 1000000
INICIALIZADOR: 2

VALOR DE LA INTEGRAL: .62685877
ERROR ESTIMADO: .00109040
TIEMPO EMPLEADO: 0 HORAS 4 MINS 37.0 SEGS

b) Ejemplos con n_{μ} y l_{μ} no nulos

INTEGRAL NUMERO 1

N1,L1,M1=	1	0	0	N2,L2,M2=	1	0	0
A1=	1.000			A2=	1.000		
N3,L3,M3=	1	1	0	N4,L4,M4=	1	1	0
A3=	1.000			A4=	1.000		

EXPONENTES DE LA FUNCION DE PESO: .670 .670
NUMERO DE PUNTOS EMPLEADOS: 10000
INICIALIZADOR: 1

VALOR DE LA INTEGRAL: .37419094
ERROR ESTIMADO: .00896364
TIEMPO EMPLEADO: 0 HORAS 0 MINS 3.0 SEGS

INTEGRAL NUMERO 2

N1,L1,M1=	1	0	0	N2,L2,M2=	1	0	0
A1=	1.000			A2=	1.000		
N3,L3,M3=	1	1	0	N4,L4,M4=	1	1	0
A3=	1.000			A4=	1.000		

EXPONENTES DE LA FUNCION DE PESO: .670 .670
NUMERO DE PUNTOS EMPLEADOS: 1000000
INICIALIZADOR: 1

VALOR DE LA INTEGRAL: .36448331
ERROR ESTIMADO: .00091846
TIEMPO EMPLEADO: 0 HORAS 4 MINS 56.1 SEGS

INTEGRAL NUMERO 3

N1,L1,M1=	1	0	0	N2,L2,M2=	1	0	0
A1=	1.000			A2=	1.000		
N3,L3,M3=	1	1	0	N4,L4,M4=	1	1	0
A3=	1.000			A4=	1.000		

EXPONENTES DE LA FUNCION DE PESO: .670 .670
NUMERO DE PUNTOS EMPLEADOS: 1000000
INICIALIZADOR: 2

VALOR DE LA INTEGRAL: .36686037
ERROR ESTIMADO: .00192406
TIEMPO EMPLEADO: 0 HORAS 4 MINS 56.1 SEGS

CAPÍTULO 5

MÉTODO DE Roothaan para orbitales atómicos helioideas

5.1 Introducción

En esta parte del trabajo hemos elaborado un programa para calcular orbitales atómicos por el método Roothaan, en un caso lo más simple posible: el caso de los átomos o iones con solo dos electrones (= átomos helioides). El programa esta todavía muy alejado (en utilidad y en complicación) de lo que constituye la parte más original de esta tesis, pero resultado fundamental para entender y empezar a resolver los problemas que luego han sido abordados en el caso general. Este programa tiene un caracter "previo", pero su descripción contribuye a una mejor comprensión de los programas posteriores, más complicados, pero realizados de forma paralela al aquí expuesto.

5.2 Evaluación de la matriz de Fock

La expresión para los elementos F_{pq} de la matriz de Fock, en el caso de un sistema con un solo orbital ocupado por dos electrones, apareados, se reduce a :

$$F_{pq} = H_{pq} + \sum_r \sum_s C_{1r} C_{1s} [2(pq|rs) - (pq|rs)] \quad (1)$$

La evaluación de las integrales H_{pq} y $(pq|rs)$ mediante Montecarlo ha sido estudiada en los capítulos 3 y 4. La manipulación de los términos de H_{pq} para construir F_{pq} es inmediata, pero la de las integrales $(pq|rs)$ no es nada trivial, pues resulta de gran importancia aprovechar sus propiedades de simetría para ahorrar tiempo evaluando únicamente las integrales que sea imprescindible. En el siguiente apartado se explica la forma en que se resuelve este problema.

5.3 Manipulación de las integrales (pq | rs)

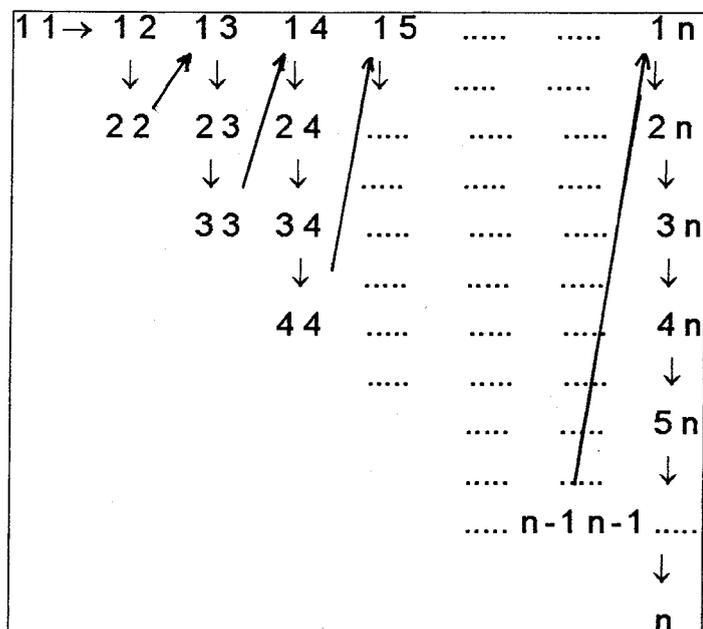
Con el propósito de calcular sólo las integrales (pq | rs) estrictamente necesarias y poder localizarlas sin dificultad cuando vayan a usarse, asignaremos a cada una de ellas un índice $K(p,q,r,s)$ que tomará tantos valores como integrales *de distinto valor* haya. Estas integrales se evalúan en el orden dado por el índice K , y se localizan cuando se requieren por medio de este índice.

En el proceso seguido se tienen en cuenta las propiedades de simetría :

$$(pq | rs) = (qp | rs) = (qp | sr) = (sr | qp) \quad (2)$$

calculando únicamente las integrales que sean distintas entre sí, con lo que se reduce el tiempo de cálculo de una forma drástica (por ejemplo, para 10 funciones de base el tiempo de cálculo se reduce al 15% del empleado sin aprovechar esta simetría).

En primer lugar asignaremos un índice NPQ al par pq ordenando los pares de la forma indicada en la figura:



Observese que:

$$\begin{cases} \text{si } p \leq q & \text{NPQ} = 1+2+\dots+(q-1)+p = \frac{q(q-1)}{2} + p \\ \text{si } p > q & \text{NPQ} = \text{NQP} \end{cases} \quad (3)$$

ya que, al ser $(qp|rs) = (pq|rs)$ puede tomarse $\text{NQP} = \text{NPQ}$.

Del mismo modo se define otro índice NRS para el segundo par de funciones de base :

$$\begin{cases} \text{si } r \leq s & \text{NRS} = \frac{s(s-1)}{2} + r \\ \text{si } r < s & \text{NRS} = \text{NSR} \end{cases} \quad (4)$$

Para hallar el índice K correspondiente a la integral $(pq|rs)$ se repite el criterio anterior para el "par de pares" formado por NPQ y NRS puesto que $(pq|rs) = (rs|pq)$, definiendose por tanto $K(p,q,r,s)$ de la forma siguiente :

$$\begin{cases} \text{si } \text{NPQ} \leq \text{NRS} & \frac{\text{NRS}(\text{NRS}-1)}{2} + \text{NPQ} \\ \text{si } \text{NPQ} > \text{NRS} & K(p,q,r,s) = K(r,s,p,q) \end{cases} \quad (5)$$

Para hallar el número total de integrales diferentes que hay que calcular basta hallar $K(n,n,n,n)$ siendo en este caso

$$\text{NNN} = \frac{n(n-1)}{2} + n = \frac{n(n+1)}{2} \quad (6)$$

y, por tanto :

$$K(n,n,n,n) = \frac{1}{8}(n^4 + 2n^3 + 3n^2 + 2n) \quad (7)$$

Cuando $n = 10$, el número total de integrales distintas es 1540. Obsérvese que de no tener en cuenta las propiedades de simetría sería necesario evaluar 10000 integrales.

El programa que se ha usado ha sido dimensionado para matrices de orden 10. Teóricamente no existe inconveniente en aumentar este orden, pero en la práctica el tiempo de cálculo requerido se hace prohibitivo. Asimismo, el empleo de un número demasiado grande de funciones de base puede acarrear problemas numéricos ligados a la cuasidependencia lineal de las funciones.

5.4 Expresión de las ecuaciones de Roothaan en forma matricial

Las ecuaciones de Roothaan :

$$\sum_p C_{ip} (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) = 0 \quad (8)$$

pueden expresarse matricialmente como:

$$CF - \Lambda CS = 0 \quad (9)$$

siendo C la matriz de los coeficientes C_{ip} y Λ una matriz diagonal formada con los valores propios ε_i . El problema, dado que se conocen F y S , consiste en calcular Λ y C .

Si definimos:

$$U = CS^{1/2} \quad C = US^{-1/2} \quad (10)$$

Sustituyendo en (1) se obtiene :

$$\begin{aligned}
 US^{-1/2}F &= \Lambda US^{-1/2}S \Rightarrow US^{-1/2}F = \Lambda US^{1/2} \Rightarrow \\
 \Lambda &= U(S^{-1/2}FS^{-1/2})U^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

que es equivalente a diagonalizar la matriz $S^{-1/2}FS^{-1/2}$, lo cual puede hacerse con la subrutina JACOBI (Ref. 6) que calcula las matrices Λ y U' (traspuesta de la matriz de diagonalización). Finalmente, para calcular C se usa la relación :

$$C = US^{-1/2}$$

Resta comentar como se calcula la matriz $S^{-1/2}$ necesaria para este cálculo. El proceso es el siguiente :

a) Se diagonaliza S (por medio de la misma subrutina JACOBI empleada en otras partes del programa). Ello suministra la matriz diagonalizada Λ_D , y la matriz de transformación U' (traspuesta de U).

$$\Lambda_D = USU^{-1} \tag{12}$$

b) Se calcula $\Lambda_D^{-1/2}$, lo cual es inmediato: basta elevar a $-1/2$ los elementos de su diagonal.

c) Se calcula $S^{-1/2}$ como $U^{-1}S_D^{-1/2}U$ ya que su cuadrado es S^{-1} . En efecto:

$$\begin{aligned}
 (U^{-1}\Lambda_D^{-1/2}U)^2 &= (U^{-1}(USU^{-1})^{-1/2}U)^2 = \\
 &= U^{-1}(USU^{-1})^{-1/2}UU^{-1}(USU^{-1})^{-1/2}U = U^{-1}(USU^{-1})^{-1}U = \\
 &= U^{-1}(US^{-1}U^{-1})U = S^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

5.5 El programa ORBITN

Aplicando las técnicas que se acaban de exponer se ha confeccionado un programa, que hemos llamado ORBITN, que permite calcular el orbital atómico de un átomo o ión, con dos electrones y carga nuclear arbitraria Z , con funciones de base de tipo $N_i \exp(-\alpha_i r)$ e integración analítica. Su elaboración constituyó un

paso previo necesario para llegar al programa de calculos Roothaan-Montecarlo que se expone en el próximo capítulo.

Con objeto de asegurar el correcto funcionamiento del programa, se ha aplicado al cálculo de la energía de los sistemas bieletrónicos H⁺; He; Li⁺; Be²⁺; B³⁺ y C⁴⁺. En la tabla 5.1 se comparan los resultados de emplear una base de dos funciones y otra de cinco funciones, con los resultados bibliográficos correspondientes al "límite Hartree-Fock" (máxima exactitud alcanzable con el modelo).

Atomo o ión	Z	E base 1	E base 2	Limite Hartree-Fock
H ⁺	1	-0.4842	-0.4879	-0.488
He	2	-2.8584	-2.8616	-2.862
Li ⁺	3	-7.2301	-7.2364	-7.237
Be ²⁺	4	-13.6028	-13.6113	-13.615
B ³⁺	5	-21.9762	-21.9860	-21.99
C ⁴⁺	6	-32.3501	-32.3613	-32.36

Tabla 5.1 Energías calculadas para diversos sistemas bieletrónicos, El límite Hartree-Fock se extrae de (Ref. 7).

La dos funciones de la "base 1" de la tabla tienen por exponentes: $\alpha_1 = Z$ y $\alpha_2 = Z/2$. Los exponentes de las funciones de la "base 2" son: $\alpha_1 = Z/4$; $\alpha_2 = Z/2$; $\alpha_3 = 3Z/4$; $\alpha_4 = Z$ y $\alpha_5 = 5Z/4$.

En las siguientes páginas puede verse un ejemplo del fichero de resultados para el caso del átomo de Helio.

5.6 Ejemplo de fichero de resultados

A continuación puede verse el fichero de resultados que corresponde al cálculo con el átomo de Helio usando la base de Clementi con cinco funciones (Ref. 8). Se ha simplificado ligeramente este fichero eliminando algunas iteraciones intermedias.

CARGA NUCLEAR= 2.000000
 NRO FUNCIONES= 5

EXONENTES DE LAS FUNCIONES DE BASE

1.43000 2.44150 4.09960 6.48430 .79780

MATRIZ DE SOLAPAMIENTO

1.00000	.89938	.67162	.45567	.88167
.89938	1.00000	.90518	.70864	.63983
.67162	.90518	1.00000	.92483	.40285
.45567	.70864	.92483	1.00000	.24376
.88167	.63983	.40285	.24376	1.00000

MATRIZ DE INTEGRALES MONOELECTRONICAS

-1.83755	-1.91192	-1.74513	-1.49370	-1.46126
-1.91192	-1.90254	-1.39082	-.71580	-1.44946
-1.74513	-1.39082	.20416	2.50407	-1.31413
-1.49370	-.71580	2.50407	8.05447	-1.14456
-1.46126	-1.44946	-1.31413	-1.14456	-1.27736

INTEGRALES BIELECTRONICAS

1 1 1 1	.89375	1 2 1 1	.92043	1 2 1 2	.97862	2 2 1 1	1.11187
2 2 1 2	1.21058	2 2 2 2	1.52594	1 3 1 1	.77524	1 3 1 2	.85434
1 3 2 2	1.08766	1 3 1 3	.77946	2 3 1 1	1.09126	2 3 1 2	1.22118
2 3 2 2	1.57506	2 3 1 3	1.13695	2 3 2 3	1.67483	3 3 1 1	1.26346
3 3 1 2	1.44022	3 3 2 2	1.88816	3 3 1 3	1.37575	3 3 2 3	2.05320
3 3 3 3	2.56225	1 4 1 1	.57197	1 4 1 2	.65022	1 4 2 2	.85038
1 4 1 3	.61872	1 4 2 3	.92154	1 4 3 3	1.14583	1 4 1 4	.51353
2 4 1 1	.90850	2 4 1 2	1.04206	2 4 2 2	1.37397	2 4 1 3	1.00444
2 4 2 3	1.50615	2 4 3 3	1.89208	2 4 1 4	.84598	2 4 2 4	1.40073
3 4 1 1	1.21553	3 4 1 2	1.41004	3 4 2 2	1.87891	3 4 1 3	1.38224
3 4 2 3	2.09157	3 4 3 3	2.66187	3 4 1 4	1.18770	3 4 2 4	1.98053
3 4 3 4	2.82888	4 4 1 1	1.34506	4 4 1 2	1.57809	4 4 2 2	2.12612
4 4 1 3	1.57465	4 4 2 3	2.40645	4 4 3 3	3.10768	4 4 1 4	1.38334
4 4 2 4	2.32565	4 4 3 4	3.36163	4 4 4 4	4.05269	1 5 1 1	.68795
1 5 1 2	.69064	1 5 2 2	.81950	1 5 1 3	.56642	1 5 2 3	.78879
1 5 3 3	.90201	1 5 1 4	.40907	1 5 2 4	.64597	1 5 3 4	.85811
1 5 4 4	.94297	1 5 1 5	.54118	2 5 1 1	.60694	2 5 1 2	.63330
2 5 2 2	.77238	2 5 1 3	.54113	2 5 2 3	.76632	2 5 3 3	.89361
2 5 1 4	.40412	2 5 2 4	.64409	2 5 3 4	.86547	2 5 4 4	.96178
2 5 1 5	.46221	2 5 2 5	.41441	3 5 1 1	.44834	3 5 1 2	.48829
3 5 2 2	.61563	3 5 1 3	.43887	3 5 2 3	.63564	3 5 3 3	.76216
3 5 1 4	.34325	3 5 2 4	.55465	3 5 3 4	.75860	3 5 4 4	.85854
3 5 1 5	.33038	3 5 2 5	.31148	3 5 3 5	.24838	4 5 1 1	.30095
4 5 1 2	.33986	4 5 2 2	.44185	4 5 1 3	.32039	4 5 2 3	.47492
4 5 3 3	.58715	4 5 1 4	.26319	4 5 2 4	.43206	4 5 3 4	.60366
4 5 4 4	.69927	4 5 1 5	.21619	4 5 2 5	.21209	4 5 3 5	.17833
4 5 4 5	.13521	5 5 1 1	.62981	5 5 1 2	.61312	5 5 2 2	.71293
5 5 1 3	.48810	5 5 2 3	.67206	5 5 3 3	.75891	5 5 1 4	.34478
5 5 2 4	.54132	5 5 3 4	.71416	5 5 4 4	.77970	5 5 1 5	.50951
5 5 2 5	.41761	5 5 3 5	.28735	5 5 4 5	.18303	5 5 5 5	.49863

RAIZ DE LA MATRIZ DE SOLAPAMIENTO INVERTIDA

8.05127	-7.68315	4.05015	-1.10889	-3.05051
-7.68315	12.39812	-8.94913	2.77279	2.00303
4.05015	-8.94913	10.63401	-4.58702	-.91292
-1.10889	2.77279	-4.58702	3.51966	.23747
-3.05051	2.00303	-.91292	.23747	2.54908

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 1

-.94380	-.99149	-.96989	-.92173	-.77331
-.99149	-.65742	-.06264	.45097	-.92622
-.96989	-.06264	1.95162	4.31641	-.98387
-.92173	.45097	4.31641	10.23107	-.95173
-.77331	-.92622	-.98387	-.95173	-.55891

DIAGONAL DE SFS TRAS JACOBI

-.98162	.19576	1.48202	7.67899	51.32713
---------	--------	---------	---------	----------

MATRIZ QUE DIAGONALIZA A SFS

.63512	-.38180	-.66714	.03690	-.06645
.52469	-.22147	.57951	-.56120	.15774
.31180	-.08836	.43794	.61988	-.56474
.16202	-.06172	.13939	.54668	.80725
.44481	.89082	-.08876	-.02435	.01065

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 2

-.88048	-.94380	-.94741	-.91857	-.71389
-.94380	-.60816	-.01635	.49119	-.88699
-.94741	-.01635	2.03208	4.42165	-.97289
-.91857	.49119	4.42165	10.39769	-.95966
-.71389	-.88699	-.97289	-.95966	-.50005

DIAGONAL DE SFS TRAS JACOBI

-.92286	.20037	1.52527	7.83739	51.64214
---------	--------	---------	---------	----------

MATRIZ QUE DIAGONALIZA A SFS

.63257	-.38496	-.66800	.03191	-.06639
.52797	-.21545	.58189	-.55827	.15671
.31562	-.08318	.43262	.62326	-.56379
.16401	-.05952	.13539	.54604	.80812
.44111	.89158	-.09841	-.02653	.01056

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 3

- .87570	- .94004	- .94515	- .91740	- .70940
- .94004	- .60432	- .01257	.49474	- .88380
- .94515	- .01257	2.03813	4.42937	- .97143
- .91740	.49474	4.42937	10.40933	- .95932
- .70940	- .88380	- .97143	- .95932	- .49567

DIAGONAL DE SFS TRAS JACOBI

- .91834	.20061	1.52798	7.84811	51.66284
----------	--------	---------	---------	----------

MATRIZ QUE DIAGONALIZA A SFS

.63239	- .38505	- .66814	.03165	- .06638
.52831	- .21506	.58197	- .55804	.15666
.31586	- .08284	.43224	.62349	- .56373
.16410	- .05937	.13511	.54603	.80817
.44077	.89168	- .09900	- .02664	.01055

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 4

- .87534	- .93975	- .94495	- .91726	- .70905
- .93975	- .60402	- .01225	.49505	- .88355
- .94495	- .01225	2.03863	4.43000	- .97129
- .91726	.49505	4.43000	10.41024	- .95926
- .70905	- .88355	- .97129	- .95926	- .49532

DIAGONAL DE SFS TRAS JACOBI

- .91799	.20063	1.52819	7.84879	51.66401
----------	--------	---------	---------	----------

MATRIZ QUE DIAGONALIZA A SFS

.63238	- .38505	- .66815	.03163	- .06638
.52835	- .21501	.58198	- .55801	.15665
.31588	- .08281	.43221	.62351	- .56373
.16410	- .05935	.13509	.54602	.80818
.44073	.89170	- .09906	- .02664	.01055

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 5

- .87530	- .93972	- .94493	- .91725	- .70902
- .93972	- .60359	- .01222	.49509	- .88352
- .94493	- .01222	2.03868	4.43006	- .97128
- .91725	.49509	4.43006	10.41032	- .95925
- .70902	- .88352	- .97128	- .95925	- .49528

DIAGONAL DE SFS TRAS JACOBI

- .91796	.20063	1.52819	7.84881	51.66399
----------	--------	---------	---------	----------

DIAGONAL DE SFS TRAS JACOBI

-.91796 .20063 1.52819 7.84881 51.66399

MATRIZ QUE DIAGONALIZA A SFS

.63238 -.38505 -.66816 .03163 -.06638
 .52835 -.21501 .58198 -.55801 .15665
 .31588 -.08281 .43220 .62352 -.56372
 .16410 -.05935 .13508 .54602 .80818
 .44072 .89170 -.09906 -.02664 .01055

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 6

-.87530 -.93972 -.94493 -.91724 -.70901
 -.93972 -.60399 -.01222 .49509 -.38352
 -.94493 -.01222 2.03868 4.43007 -.97127
 -.91724 .49509 4.43007 10.41033 -.95925
 -.70901 -.38352 -.97127 -.95925 -.49528

DIAGONAL DE SFS TRAS JACOBI

-.91796 .20063 1.52821 7.84886 51.66409

MATRIZ QUE DIAGONALIZA A SFS

.63238 -.38504 -.66816 .03163 -.06638
 .52835 -.21501 .58198 -.55801 .15665
 .31588 -.08281 .43221 .62352 -.56373
 .16411 -.05935 .13509 .54602 .80818
 .44072 .89170 -.09906 -.02664 .01055

FUNCION C(1,J) ITER. 5 C(1,J) ITER. 6

1 .78499 .78499
 2 .20287 .20287
 3 .03691 .03692
 4 -.00293 -.00293
 5 .00327 .00326
 EN. ORBITAL -.917957 -.917957
 EN. TOTAL = -2.861679 -2.861681

ORBITALES VIRTUALES DE LA ITERACION 6

ORBITAL 2 ENERGIA (U.A.) = .200634
 -4.43782 2.65519 -1.05769 .21348 3.07842
 ORBITAL 3 ENERGIA (U.A.) = 1.528213
 -7.94809 8.65730 -3.84748 .82401 2.58895
 ORBITAL 4 ENERGIA (U.A.) = 7.348862
 6.54310 -11.28061 9.27201 -2.52691 -1.72168
 ORBITAL 5 ENERGIA (U.A.) = 51.664090
 -4.94954 9.75907 -11.38216 5.94082 1.24971

CAPÍTULO 6

EL MÉTODO Roothaan con Integración Montecarlo. Aplicación al átomo de Helio

6.1 Introducción

En este capítulo se describe un programa (ORBIMC) que calcula los orbitales de un sistema bieletrónico como combinación lineal de exponenciales radiales, *usando el método Montecarlo para la evaluación de las integrales*. Se ha usado este programa para calcular los orbitales del átomo de helio en varios casos representativos, y se han comparado los resultados con los que se obtienen con integraciones analíticas mediante el programa ORBITN explicado en el capítulo precedente. Se ha comprobado que -a condición de realizar las integraciones Montecarlo con un número suficiente de puntos- los resultados son equivalentes.

6.2 El programa ORBITMC

Este programa se ha confeccionado incorporando como subrutinas los programas, que ya se han comentado en los capítulos 3 y 4, para evaluar las integrales monoelectrónicas y bieletrónicas por Montecarlo en ORBITN que se comentaba en el capítulo anterior. ORBITN calculaba los orbitales usando integrales obtenidas por integración exacta. En ORBITMC se sustituye la integración analítica por la integración Montecarlo de S_{pq} , H_{pq} y $(pq|rs)$. Por supuesto que en este caso la precisión depende del número de puntos empleados.

El programa esta dimensionado para 10 funciones de base y determina un único orbital, pero es fácilmente reformable para sistemas con más de dos electrones (siempre que sean un número par). También resulta sencilla su adaptación a otro tipo de funciones de base, por ejemplo las gaussianas -cuya parte radial es $r^2 \exp(-\alpha r^2)$ - ya que basta modificar la definición del integrando.

En la forma actual el programa, igual que ocurría con ORBIRTN, es aplicable no solo al átomo de Helio, sino que sirve también para todos los iones atómicos con dos electrones como, por ejemplo, H^- , Li^+ , Be^{++} etc.

6.3 Resultados de referencia para el átomo de helio

La energía total del átomo de Helio se puede determinar experimentalmente sumando sus dos energías de ionización:

$$E(He \rightarrow He^+) = 24.481 \text{ eV}$$

$$E(He^+ \rightarrow He^{++}) = 54.403 \text{ eV}$$

lo que suministra una energía total de 78.884 eV ó, si se expresa en unidades atómicas (1 u.a.= 27.2116 eV):

$$E_{\text{exp}} = 2.8989 \text{ u.a.}$$

La mejor energía teórica obtenida hasta el momento es la de Frankowski y Pekeris (Ref.), usando una función de prueba del tipo:

$$\psi(1,2) = \exp(-\alpha r_1) \exp(-\alpha r_2) \sum_i \sum_j \sum_k c_{ijk} (r_1 + r_2)^i (r_1 - r_2)^j r_{12}^k \quad (1)$$

con más de mil términos en la suma (los parámetros variacionales eran los coeficientes c_{ijk} y el exponente α). El valor obtenido para la energía era en este caso:

$$E = 2.90372437703 \text{ u.a.}$$

La diferencia con el dato experimental se debe sobre todo al carácter no-relativista del cálculo y a la suposición de "núcleo fijo" realizada. El resultado anterior, sin embargo, no puede alcanzarse mediante un cálculo Hartree-Fock-Roothaan, ni aún usando integraciones exactas, pues el tipo de función de prueba que se emplea en el método de Roothaan es relativamente simple. El método de

Hartree-Fock utiliza una función de onda del tipo (2.14) que, en este caso se reduce a:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi(1)\alpha(1) & \Phi(1)\beta(1) \\ \Phi(2)\alpha(2) & \Phi(1)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (2)$$

En el método de Roothaan se hace además la suposición adicional:

$$\Phi = \sum_{\lambda} c_{\lambda} \chi_{\lambda} \quad (3)$$

en la que χ_{λ} son funciones de base y C_{λ} coeficientes a determinar usando el Principio Variacional.

Se llama *límite Hartree-Fock* a la energía que se obtendría sin más aproximaciones que la (2), es decir sin añadir la (3). En el átomo de Helio el límite Hartree-Fock es:

$$E = -2.861682 \text{ u. a.}$$

y puede obtenerse (Ref. 8) empleando una base de cinco funciones de tipo:

$$\chi_i = N_i \exp(-\alpha_i r) \quad (4)$$

con exponentes:

$$\alpha_1 = 1.4300; \alpha_2 = 2.4415; \alpha_3 = 4.0996; \alpha_4 = 6.4843; \alpha_5 = 0.7978$$

Resultados casi tan buenos pueden obtenerse, sin embargo, con una base mucho más sencilla. Por ejemplo, se ha propuesto (Ref. 9) emplear una base de sólo dos funciones del tipo (4) con exponentes $\alpha_1 = 1.45$, $\alpha_2 = 2.91$. Con ella se obtiene :

$$E = -2.861670$$

6.4 Resultados Roothaan-Montecarlo en el átomo de helio

Los resultados del cálculo de orbitales por Montecarlo depende en algún grado de cual sea la semilla ISEM empleada en cada caso. Este hecho puede

aprovecharse para estimar el error standard de los cálculos realizados. Para ello basta realizar éstos un número suficiente de veces variando la semilla y aplicar la definición de error standard. Esto es lo que se hace en las tablas 6.1 a 6.4 que se dan a continuación:

Exacto	0.8421	0.1827	-0.91833	-2.86167
semilla	C_1	C_2	ε	E
1	0.8305	0.1931	-0.9234	-2.87906
2	0.8417	0.1844	-0.9296	-2.86305
3	0.84462	0.1799	-0.9166	-2.85234
4	0.8376	0.1876	-0.9030	-2.84019
5	0.8604	0.1609	-0.9189	-2.84686
6	0.8277	0.1995	-0.9306	-2.87666
7	0.8441	0.1811	-0.9183	-2.85296
8	0.8847	0.1340	-0.9125	-2.84902
9	0.8374	0.1871	-0.9134	-2.84983
10	0.8146	0.2154	-0.9285	-2.88939
$\bar{\varepsilon} = -0.9194 \pm 0.0087$			$\bar{E} = -2.8599 \pm 0.0163$	
$\bar{C}_1 = 0.8423 \pm 0.0191$			$\bar{C}_2 = 0.8423 \pm 0.0220$	

Tabla 6.1 Base de Clementi y Roetti $\alpha_1=1.45$, $\alpha_2=2.91$, $N=10^4$ puntos.

Exacto	0.8421	0.1827	-0.91833	-2.86167
semilla	C_1	C_2	ε	E
1	0.8447	0.1797	-0.91637	-2.86049
2	0.8368	0.1882	-0.91505	-2.85926
3	0.8422	0.1825	-0.92126	-2.86480
4	0.8381	0.1873	-0.90645	-2.85079
5	0.8446	0.1797	-0.92236	-2.86613
6	0.8366	0.1886	-0.92161	-2.86736
7	0.8413	0.1831	-0.91814	-2.86567
8	0.8482	0.1761	-0.91805	-2.85832
9	0.8452	0.1796	-0.92425	-2.86400
10	0.8450	0.1799	-0.91885	-2.85940
$\bar{\varepsilon} = -0.9182 \pm 0.0050$			$\bar{E} = -2.8616 \pm 0.0050$	
$\bar{C}_1 = 0.8423 \pm 0.0039$			$\bar{C}_2 = 0.1825 \pm 0.0039$	

Tabla 6.2 Base de Clementi y Roetti $\alpha_1=1.45$, $\alpha_2=2.91$, $N=10^5$ puntos.

Exacto	0.3403	0.6975	-0.9155	-2.8585
semilla	C_1	C_2	ε	E
1	0.3485	0.6860	-0.91805	-2.85630
2	0.3468	0.6930	-0.91232	-2.85138
3	0.3256	0.7118	-0.91507	-2.86505
4	0.3209	0.7154	-0.91980	-2.87343
5	0.3233	0.7116	-0.88815	-2.84714
6	0.3529	0.6866	-0.92807	-2.86698
7	0.3919	0.7433	-0.90948	-2.87297
8	0.3111	0.7240	-0.89246	-2.84684
9	0.3482	0.6887	-0.91222	-2.85563
10	0.3634	0.6782	-0.93988	-2.86695
$\bar{\varepsilon} = -0.9135 \pm 0.0152$			$\bar{E} = -2.8602 \pm 0.0101$	
$\bar{C}_1 = 0.3433 \pm 0.0245$			$\bar{C}_2 = 0.7038 \pm 0.0207$	

Tabla 6.3 Valores obtenidos con $\alpha_1=1$, $\alpha_2=2$, $N=10^4$ puntos.

Exacto	0.3403	0.6975	-0.9155	-2.8585
semilla	C_1	C_2	ε	E
1	0.3464	0.6917	-0.91570	-2.8560
2	0.3400	0.6971	-0.91303	-2.8577
3	0.3395	0.6978	-0.91516	-2.8585
4	0.3342	0.7033	-0.91567	-2.8590
5	0.3428	0.6948	-0.91755	-2.8588
6	0.3434	0.6936	-0.92238	-2.8632
7	0.3456	0.6916	-0.91673	-2.8560
8	0.3410	0.6971	-0.91682	-2.8575
9	0.3371	0.7009	-0.91906	-2.8634
10	0.3418	0.6965	-0.91304	-2.8561
$\bar{\varepsilon} = -0.9155 \pm 0.0021$			$\bar{E} = -2.8586 \pm 0.0027$	
$\bar{C}_1 = 0.3412 \pm 0.0038$			$\bar{C}_2 = 0.6964 \pm 0.0037$	

Tabla 6.4 Valores obtenidos con $\alpha_1=1$, $\alpha_2=2$, $N=10^5$ puntos.

Finalmente, observaremos que las energías obtenidas por Roothaan-Montecarlo, incluso las calculadas con un número moderado de puntos (10^4 , ó 10^5) tienen errores respecto a las energías experimentales del mismo orden que los del propio método de Roothaan con integración analítica. Por ejemplo, el error relativo obtenido por el método de Roothaan con integración analítica para la energía del helio (base de Clementi-Roetti) es 1.3%. Con el método Roothaan-Montecarlo este error es menor que 2.0% si se usan 10^4 puntos y menor que 1.5% usando 10^5 puntos. Los resultados son claramente comparables, más aún si se tiene en cuenta la posibilidad de aumentar la eficiencia de los cálculos Montecarlo mediante alguno de los métodos citados en el capítulo 1. Todo ello pone de manifiesto que el método de Montecarlo es una herramienta utilizable en los cálculos de orbitales atómicos.

6.5 Ejemplo de resultados del programa

Cálculo con base de Clementi (5 funciones), Montecarlo de 10^6 puntos y semilla ISEM=1 .

NUMERO DE PUNTOS: 1000000
INICIALIZADOR: 1

CARGA NUCLEAR= 2.00
NUMERO DE FUNCIONES DE BASE= 5

EXPONENTES DE LAS FUNCIONES DE BASE:
1.43000 2.44150 4.09960 6.48430 .79780

MATRIZ DE SOLAPAMIENTO:

1.00000	.89892	.67130	.45579	.88172
.89892	1.00000	.90490	.70905	.64045
.67130	.90490	1.00000	.92473	.40250
.45579	.70905	.92473	1.00000	.24376
.88172	.64045	.40250	.24376	1.00000

MATRIZ DE INTEGRALES MONOELECTRONICAS:

-1.83607	-1.91146	-1.74475	-1.50538	-1.46158
-1.91146	-1.90402	-1.38421	-.71152	-1.44958
-1.74475	-1.38421	.20360	2.49920	-1.31419
-1.50538	-.71152	2.49920	8.05953	-1.14468
-1.46158	-1.44958	-1.31419	-1.14468	-1.27816

INTEGRALES BIELECTRONICAS:

1 1 1 1 = .89124	1 2 1 1 = .91897	1 2 1 2 = .97991
2 2 1 1 = 1.11123	2 2 1 2 = 1.20900	2 2 2 2 = 1.52589
1 3 1 1 = .77719	1 3 1 2 = .85466	1 3 2 2 = 1.08471
1 3 1 3 = .77962	2 3 1 1 = 1.09042	2 3 1 2 = 1.21974
2 3 2 2 = 1.57367	2 3 1 3 = 1.13656	2 3 2 3 = 1.67766
3 3 1 1 = 1.26228	3 3 1 2 = 1.43936	3 3 2 2 = 1.88822
3 3 1 3 = 1.37349	3 3 2 3 = 2.05404	3 3 3 3 = 2.55825
1 4 1 1 = .57065	1 4 1 2 = .65047	1 4 2 2 = .85039
1 4 1 3 = .61899	1 4 2 3 = .92174	1 4 3 3 = 1.14641
1 4 1 4 = .51213	2 4 1 1 = .90679	2 4 1 2 = 1.04211
2 4 2 2 = 1.37368	2 4 1 3 = 1.00460	2 4 2 3 = 1.51054
2 4 3 3 = 1.89032	2 4 1 4 = .84692	2 4 2 4 = 1.40202
3 4 1 1 = 1.21562	3 4 1 2 = 1.41032	3 4 2 2 = 1.87467
3 4 1 3 = 1.38161	3 4 2 3 = 2.08883	3 4 3 3 = 2.66428
3 4 1 4 = 1.18702	3 4 2 4 = 1.98276	3 4 3 4 = 2.83221
4 4 1 1 = 1.34269	4 4 1 2 = 1.57872	4 4 2 2 = 2.12831
4 4 1 3 = 1.57724	4 4 2 3 = 2.41014	4 4 3 3 = 3.10370

2 5 4 4 =	.96082	2 5 1 5 =	.46332	2 5 2 5 =	.41464
3 5 1 1 =	.44717	3 5 1 2 =	.48736	3 5 2 2 =	.61611
3 5 1 3 =	.43901	3 5 2 3 =	.63679	3 5 3 3 =	.76179
3 5 1 4 =	.34365	3 5 2 4 =	.55452	3 5 3 4 =	.75936
3 5 4 4 =	.85836	3 5 1 5 =	.33055	3 5 2 5 =	.31137
3 5 3 5 =	.24871	4 5 1 1 =	.30048	4 5 1 2 =	.33947
4 5 2 2 =	.44165	4 5 1 3 =	.32079	4 5 2 3 =	.47449
4 5 3 3 =	.58732	4 5 1 4 =	.26250	4 5 2 4 =	.43236
4 5 3 4 =	.60309	4 5 4 4 =	.70110	4 5 1 5 =	.21584
4 5 2 5 =	.21237	4 5 3 5 =	.17841	4 5 4 5 =	.13523
5 5 1 1 =	.63083	5 5 1 2 =	.61533	5 5 2 2 =	.71255
5 5 1 3 =	.48773	5 5 2 3 =	.67194	5 5 3 3 =	.75916
5 5 1 4 =	.34482	5 5 2 4 =	.54185	5 5 3 4 =	.71455
5 5 4 4 =	.77953	5 5 1 5 =	.50889	5 5 2 5 =	.41811
5 5 3 5 =	.28750	5 5 4 5 =	.18344	5 5 5 5 =	.49852

RAIZ DE LA MATRIZ DE SOLAPAMIENTO INVERTIDA

7.18626	-6.43765	3.04192	-.73246	-2.76628
-6.43765	10.59811	-7.47408	2.21388	1.59118
3.04192	-7.47408	9.40938	-4.11834	-.58171
-.73246	2.21388	-4.11834	3.33951	.11555
-2.76628	1.59118	-.58171	.11555	2.45729

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 1

-.94483	-.99249	-.96756	-.93473	-.77392
-.99249	-.66147	-.05803	.45158	-.92862
-.96756	-.05803	1.94853	4.31144	-.98541
-.93473	.45158	4.31144	10.23278	-.95244
-.77392	-.92862	-.98541	-.95244	-.55885

VALORES PROPIOS DE SFS:

-.98360	.16841	1.07192	6.27266	46.07055
---------	--------	---------	---------	----------

MATRIZ QUE DIAGONALIZA A SFS

.62422	-.45328	-.63339	-.05186	-.03172
.53512	-.14470	.66666	-.49039	.08827
.31031	-.07790	.32950	.71455	-.52771
.16086	-.05181	.11271	.49600	.84423
.44924	.87456	-.18195	-.01498	.00117

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 2

-.87881	-.94097	-.94442	-.92766	-.71114
-.94097	-.60830	-.00789	.49736	-.88672
-.94442	-.00789	2.03436	4.42105	-.97283
-.92766	.49736	4.42105	10.40776	-.95919
-.71114	-.88672	-.97283	-.95919	-.49673

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 3

-.87492	-.93814	-.94251	-.92762	-.70777
-.93814	-.60589	-.00528	.49951	-.88420
-.94251	-.00528	2.03860	4.42696	-.97173
-.92762	.49951	4.42696	10.41681	-.95936
-.70777	-.88420	-.97173	-.95936	-.49308

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 4

-.87430	-.93756	-.94230	-.92716	-.70710
-.93756	-.60514	-.00466	.50024	-.88375
-.94230	-.00466	2.03957	4.42799	-.97153
-.92716	.50024	4.42799	10.41850	-.95920
-.70710	-.88375	-.97153	-.95920	-.49258

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 5

-.87439	-.93766	-.94231	-.92729	-.70722
-.93766	-.60531	-.00478	.50009	-.88382
-.94231	-.00478	2.03940	4.42784	-.97156
-.92729	.50009	4.42784	10.41823	-.95925
-.70722	-.88382	-.97156	-.95925	-.49264

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 6

-.87435	-.93761	-.94231	-.92724	-.70717
-.93761	-.60524	-.00473	.50015	-.88378
-.94231	-.00473	2.03948	4.42792	-.97154
-.92724	.50015	4.42792	10.41835	-.95923
-.70717	-.88378	-.97154	-.95923	-.49260

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 7

-.87436	-.93763	-.94231	-.92726	-.70718
-.93763	-.60526	-.00474	.50013	-.88380
-.94231	-.00474	2.03945	4.42789	-.97155
-.92726	.50013	4.42789	10.41831	-.95923
-.70718	-.88380	-.97155	-.95923	-.49262

... ITERACIONES 8-9-10 : LA MATRIZ DE FOCK ES CONSTANTE EN SUS CINCO CIFRAS. LOS COEFICIENTES VARIAN EN SU CUARTA Y QUINTA CIFRA, CONVERGIENDO MUY LENTAMENTE.

MATRIZ DE FOCK DE LA ITERACION NUMERO 11

-.87436	-.93762	-.94231	-.92725	-.70718
-.93762	-.60526	-.00474	.50014	-.88379
-.94231	-.00474	2.03946	4.42790	-.97155
-.92725	.50014	4.42790	10.41832	-.95923
-.70718	-.88379	-.97155	-.95923	-.49261

VALORES PROPIOS DE SFS:

-.91700	.09851	.92605	6.36144	46.52361
---------	--------	--------	---------	----------

MATRIZ QUE DIAGONALIZA A SFS

.62605	-.53608	-.55888	-.08669	-.02874
.53476	-.03038	.69657	-.46955	.08620
.31485	-.04436	.30997	.72450	-.52718
.16335	-.04251	.10322	.49702	.84488
.44304	.84138	-.30938	-.00888	-.00031

FUNCION C(1,J) ITER. 10 C(1,J) ITER. 11

1	.66892	.66891
2	.35052	.35054
3	-.06038	-.06039
4	.02541	.02541
5	.04346	.04346

EN. ORBITAL	-.917003	-.917003
EN. TOTAL =	-2.862093	-2.862094

ORBITALES VIRTUALES DE LA ITERACION 11

ORBITAL 2 ENERGIA (U.A.) =	.098506	
-6.08812	4.70534	-2.13540 .46334 3.52301
ORBITAL 3 ENERGIA (U.A.) =	.926049	
-6.77737	8.39965	-4.23475 .98386 1.72576
ORBITAL 4 ENERGIA (U.A.) =	6.361439	
4.26420	-8.74701	8.02111 -2.30100 -.89316
ORBITAL 5 ENERGIA (U.A.) =	46.523606	
-2.98311	6.90875	-9.17146 5.20445 .62022

TIEMPO EMPLEADO EN CALCULAR LAS INTEGRALES:

8 HORAS 5 MINS 6.5 SEGS

CAPÍTULO 7

EL MÉTODO DE CORRELACIÓN

7.1 Introducción.

Una técnica frecuente en la Química Cuántica consiste en realizar un "doble desarrollo" de los orbitales que se suponen más adecuados. Estos son habitualmente una combinación lineal de funciones de Slater (STO). Pues bien, cada uno de los STO se desarrolla a su vez como combinación lineal de funciones gaussianas (GTO). El motivo de esta complicación aparentemente superflua es que aunque los STO permiten obtener orbitales muy aproximados con pocas funciones de base, las integrales necesarias no pueden resolverse por procedimientos analíticos. En cambio las funciones de base gaussianas *siempre* dan lugar a integrales resolubles analíticamente, pero se precisa un gran número de esta clase de funciones de base para representar los orbitales con suficiente exactitud. El problema de tener que emplear gran número de funciones de base es, por su parte, casi tan grave como el de la dificultad de integración, pues el esfuerzo necesario para resolver las ecuaciones de Roothaan crece con el cuadrado del número de funciones que formen la base.

El método empleado actualmente para resolver estas dificultades consiste en emplear como funciones de base a las combinaciones de gaussianas que representen "lo mejor posible" a las funciones de Slater que emplearíamos si no hubiese problemas de integración. A este procedimiento se refieren los desarrollos STO-nG (Ref. 10).

En esta parte de nuestro trabajo presentamos los resultados de combinar los procedimientos STO-nG con el método de correlación Montecarlo. De esta forma hemos incrementado notablemente la eficiencia de nuestros cálculos. El método de correlación Montecarlo consiste en descomponer la integral que va a calcularse en la forma:

$$\int_{\Omega} f(x) dx = \int_{\Omega} [f(x) - g(x) + g(x)] dx = \int_{\Omega} [f(x) - g(x)] dx + \int_{\Omega} g(x) dx \quad (1)$$

donde $g(x)$ puede ser cualquier función cuya integral sea conocida, aunque solo se conseguirá una mayor eficiencia si la varianza de $f(x) - g(x)$ es menor que la de $f(x)$, cosa que ocurrirá si $f(x)$ y $g(x)$ son suficientemente parecidas. En este caso es más conveniente evaluar por Montecarlo la integral de $f(x) - g(x)$ y sustituir la integral de $g(x)$ por su valor, que se supone conocido.

En nuestro caso hemos tomado para $f(x)$ los integrandos a que conducen las funciones de base de Slater y en $g(x)$ los que resultan de sustituirlas por una combinación lineal de gaussianas. Para obtener unos coeficientes (A_i) y unos exponentes (β_i) idóneos, se ha empleado el procedimiento de Stewart (Ref. 11) que consiste en minimizar la integral:

$$\int \left[r^n \exp(-ar) - \sum_i A_i \exp(-\beta_i r^2) \right]^2 dx \quad (2)$$

7.2 Preliminares. Teorema del producto

En su forma más elemental este teorema establece que:

El producto de dos gaussianas con distinto centro es una gaussiana

Es decir:

$$\exp(-\alpha r_A^2) \cdot \exp(-\beta r_B^2) = K \cdot \exp(-\gamma r_P^2) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} r_A &= r - A \\ r_B &= r - B \\ K &= \exp(-\alpha\beta / (\alpha + \beta) \overline{AB}^2) \\ \gamma &= \alpha + \beta \\ r_P &= r - P \\ P &= \frac{\alpha A + \beta B}{\alpha + \beta} \end{aligned} \quad (4)$$

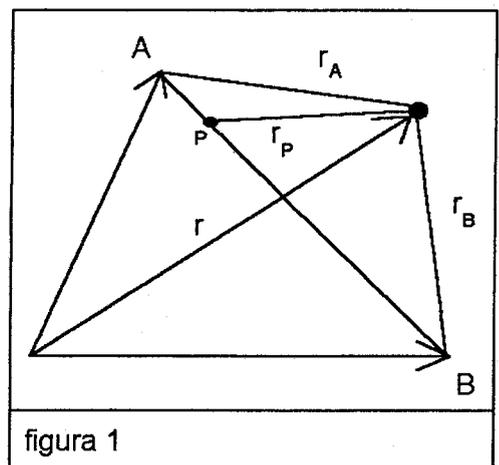


figura 1

El teorema del producto se puede enunciar también de una forma más general, usando gaussianas de la forma:

$$G_A = N_A x_A^l y_A^m z_A^n \exp(-\alpha r_A^2) \quad (5)$$

de modo que:

$$G_A G_B = N_A N_B x_A^l y_A^m z_A^n x_B^l y_B^m z_B^n \exp(-\alpha r_A^2) \exp(-\beta r_B^2) \quad (6)$$

Expresando todas las variables respecto a un centro P:

$$x_A = x - A_x = (x - P_x) + (P_x - A_x) = x_p + \overline{PA}_x \quad (7)$$

se ve que

$$x_A^l x_B^m = \sum_{i=0}^l \binom{l}{i} P A_x^{l-i} x_p^i \sum_{j=0}^m \binom{m}{j} P B_x^{m-j} x_p^j = \sum_{K=0}^{l+m} f_{K_x} x_p^K \quad (8)$$

donde los coeficientes f_K son constantes. Realizando las mismas operaciones en y, z obtenemos

$$G_A G_B = N_A N_B K \sum_{k_x=0}^{m+l} \sum_{k_y=0}^{l+m} \sum_{k_z=0}^{n+n} f_{k_x} f_{k_y} f_{k_z} x_p^{k_x} x_p^{k_y} x_p^{k_z} \exp(-\gamma r_p^2) \quad (9)$$

expresando r en cartesianas podemos separar las variables, obteniéndose:

$$G_A G_B = N_A N_B K G_p^x G_p^y G_p^z \quad (10)$$

donde:

$$G_p^x = \sum_{k_x=0}^l f_{k_x} x_p^{k_x} \exp(-\gamma x_p^2) \quad (11)$$

y análogamente G_p^y y G_p^z .

7.3 Integración analítica de con funciones gaussianas

Siempre que k no sea un entero impar la integral de una función gaussiana puede realizarse de la siguiente forma:

$$I_k(\gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\gamma t^2) t^k dt = 2 \int_0^{\infty} \exp(-\gamma t^2) t^k dt \quad (12)$$

haciendo el cambio:

$$u = t^2, \quad t = (u/\gamma)^{1/2} \quad dt = 1/2(u\gamma)^{-1/2} du \quad (13)$$

se obtiene para esta integral :

$$I_k(\gamma) = \gamma^{-(k+1)/2} \Gamma\left(\frac{k+1}{2}\right) \quad (14)$$

que si k es un entero par puede expresarse como:

$$I_k(\gamma) = \gamma^{-(k+1)/2} \frac{k-1}{2} \frac{k-3}{2} \dots \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \quad (15)$$

En el caso de que k sea un entero impar la integral es, evidentemente, nula.

7.4 La transformada de Laplace

Las integrales de repulsión incluyen un factor $1/r_{12}$. La transformada de Laplace permite sustituir esta expresión por una integral..

$$\mathcal{L}(t) = \int_0^{\infty} \exp(-t\rho) g(\rho) d\rho \quad (16)$$

En nuestro caso interesa usar:

$$\mathcal{L}(r^2) = \int_0^{\infty} \exp(-r^2\rho) \rho^{\lambda/2-1} d\rho \quad (17)$$

Haciendo el cambio $u = \rho^2$ obtenemos:

$$\mathcal{L}(r^2) = \left(\frac{1}{r}\right)^\lambda \int_0^\infty \exp(-u) u^{\lambda/2-1} du = \left(\frac{1}{r}\right)^\lambda \Gamma(\lambda/2) \quad (18)$$

Despejando:

$$(1/r)^\lambda = (\mathcal{L}(r^2) / (\lambda/2)) = (1/\Gamma(\lambda/2)) \int_0^\infty \exp(-r^2 \rho) \rho^{\lambda/2-1} d\rho \quad (19)$$

En nuestro caso particular $\lambda=1$ y por tanto:

$$1/r_{12} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right) \int_0^\infty \exp(-r_{12}^2 \rho) \rho^{-1/2} d\rho \quad (20)$$

y haciendo $\rho = u^2$ se obtiene

$$\left(\frac{1}{r_{12}}\right) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \int_0^\infty \exp(-r_{12}^2 u^2) du \quad (21)$$

7.5 Cálculo de las integrales

Las integrales entre gaussianas usadas por nosotros han sido siempre 1s, es decir que tenían n, l, m nulos. Cada gaussiana era por tanto de la forma $N_A \exp(-\alpha_A r_A^2)$, diferenciándose unas de otra en el valor de α ó en el de A.

7.5.1 Integrales de solapamiento

En este caso toman la forma:

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \int G_A G_B d\tau = N_A N_B \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp(-\alpha_A r_A^2) \exp(-\alpha_B r_B^2) r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr = \\ &= N_A N_B \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \exp(-\alpha_A r_A^2) \exp(-\alpha_B r_B^2) r^2 dx dy dz = \\ &N_A N_B \int_{-\infty}^\infty \exp(-(\alpha_A r_A^2 + \alpha_B r_B^2)) dx \int_{-\infty}^\infty dy \int_{-\infty}^\infty dz \end{aligned} \quad (22)$$

La integral respecto la coordenada x, se resuelve utilizando el teorema del producto en la forma siguiente:

$$\begin{aligned} I_x &= \int \exp(-\alpha x_A^2 - \beta x_B^2) dx = K \int \exp(-\gamma x_p^2) dx = K \gamma^{-1/2} \sqrt{\pi} = \\ &\exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} \overline{AB_x^2}\right) (\alpha + \beta)^{-1/2} \sqrt{\pi} \end{aligned} \quad (23)$$

Actuando de igual forma para las integrales respecto a las otras dos coordenadas y realizando el producto de las tres , se obtiene para esta integral de solapamiento :

$$S_{AB} = N_A N_B \exp(-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} \overline{AB}^2) \left(\frac{\pi}{\alpha+\beta}\right)^{3/2} \quad (24)$$

Esta expresión nos permite calcular las constantes de normalización, tomando $A=B$ y $\alpha=\beta$

$$1 = N_A^2 \exp(0) \left(\frac{\pi}{\alpha+\alpha}\right)^{3/2} \quad (25)$$

con lo que

$$N_A = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \quad (26)$$

7.5.2 Integrales de Energía Cinética

Estas integrales son del tipo:

$$\begin{aligned} T_{AB} = & - \int G_A^* \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) G_B \, d\tau = \\ & - \left(\frac{1}{2} \right) \int G_A^* \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) G_B \, dx + \int G_A^* \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) G_B \, dy + \int G_A^* \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) G_B \, dz \end{aligned} \quad (27)$$

Llamando T_x a la primera de estas integrales se obtiene, separando sus coordenadas:

$$T_1 = \int G_A^x \frac{\partial^2 G_B^x}{\partial x^2} dx \int G_A^y G_B^y dy \int G_A^z G_B^z dz \quad (28)$$

Las dos últimas integrales son de solapamiento, y la primera que denominamos I_x puede realizarse por partes tomando:

$$u = G_A^x, \quad dv = \frac{\partial^2 G_B^x}{\partial x^2} dx \quad (29)$$

Con ello:

$$T_x = \int G_A^x \frac{\partial^2 G_B^x}{\partial x^2} dx = \left[G_A^x \frac{\partial G_B^x}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial G_A^x}{\partial x} \left(\frac{\partial G_B^x}{\partial x} \right) dx \quad (30)$$

En nuestro caso esta integral toma la siguiente forma:

$$T_x = \left[\exp(-\alpha x_A^2 - \beta x_B^2) (-2\beta x_B) \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} 4\alpha\beta x_A x_B \exp(-\alpha x_A^2 - \beta x_B^2) dx \quad (31)$$

El primer sumando es nulo. Sustituyendo estos valores en la primera I_1 se obtiene, tras utilizar el teorema del producto y cambiar la variable por x_p y después $K=K_x K_y K_z$:

$$I_1 = -4\alpha\beta K \int (x_p + PA_x)(x_p + PB_x) \exp(-(\alpha + \beta)x_p^2) dx_p \gamma^{-1/2} \Gamma(\frac{1}{2}) \gamma^{-1/2} \Gamma(\frac{1}{2}) \quad (32)$$

y de aquí, realizando las operaciones e integrando se obtiene para T_1 el valor:

$$T_1 = -4\alpha\beta K \gamma^{-1} \pi \left(\gamma^{-3/2} \Gamma(\frac{3}{2}) + PA_x PB_x \gamma^{-1/2} \Gamma(\frac{1}{2}) \right) \quad (33)$$

Las otras integrales que forman T_{AB} son análogas, obteniéndose para la integral de energía cinética:

$$T_{AB} = 2N_A N_B \alpha \beta K \gamma^{-1/2} \pi \left(3\gamma^{-3/2} \Gamma(\frac{3}{2}) + PA \cdot PB \gamma^{-1/2} \Gamma(\frac{1}{2}) \right) \quad (34)$$

Como

$$PA = -\frac{\beta}{\alpha + \beta} (B - A); \quad PB = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} (B - A) \Rightarrow PA \cdot PB = \frac{-\alpha\beta}{\alpha + \beta} \overline{AB} \quad (35)$$

resultando:

$$T_{AB} = 2N_A N_B \alpha \beta K \gamma^{-3/2} \pi^{3/2} \left(3\gamma^{-1} \cdot \frac{1}{2} - \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \overline{AB}^2 \right) = \frac{\alpha\beta}{\gamma} \left(3 - \frac{2\alpha\beta}{\alpha + \beta} \overline{AB}^2 \right) S_{AB} \quad (36)$$

ya que

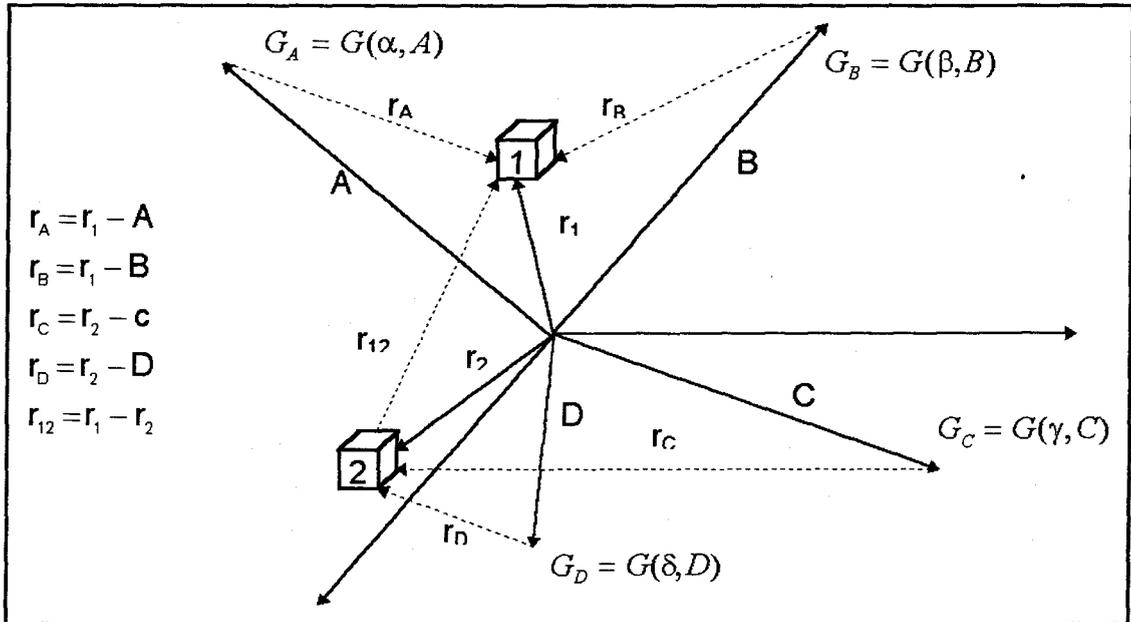
$$S_{AB} = K N_A N_B \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} \quad (37)$$

7.5.2 Integrales de Repulsión

La expresión general de las integrales de repulsión entre dos electrones que aparecen al emplear funciones de base gaussianas es:

$$\int G_A^*(r_1) G_B^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} G_C(r_2) G_D(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (38)$$

Las variables r_1 y r_2 y los centros de las gaussianas están representados en el gráfico.



Cuando las funciones son de tipo 1s la integral de repulsión toma la forma:

$$R = N_A N_B N_C N_D \int \exp(-\alpha_A r_A^2) \exp(-\alpha_B r_B^2) \frac{1}{r_{12}} \exp(-\alpha_C r_C^2) \exp(-\alpha_D r_D^2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (39)$$

que tras aplicar el teorema del producto, sustituir la expresión (20) para r_{12}^{-1} , y separar las variables resulta:

$$R = \frac{N_A N_B N_C N_D}{\sqrt{\pi}} K_1 K_2 \int_0^{\infty} \rho^{-1/2} I_x I_y I_z d\rho \quad (40)$$

donde:

$$I_x = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\varepsilon_1 x_p^2 - \rho(x_1 - x_2)^2 - \varepsilon_2 x_q^2) dx_1 dx_2 \quad (41)$$

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, K_1, K_2$ se obtienen aplicando las expresiones correspondientes de (4)

Las expresiones para I_y e I_z son análogas a (41)

Realizamos la integral doble (I_x) en x_1 y x_2 , sustituyendo:

$$x_2 - x_1 = (x_Q - Q_x) - (x_P - P_x) = (x_P - x_Q - PQ_x) \quad (42)$$

lo que conduce a:

$$I_x = \exp(-\rho \overline{PQ_x^2}) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-(\varepsilon_1 + \rho)x_P^2 - 2\rho \overline{PQ_x} x_P) \cdot \left[\int \exp(-(\varepsilon_2 + \rho)x_Q^2 + 2\rho \overline{PQ_x} x_Q + 2\rho x_P x_Q) dx_Q \right] dx_P \quad (43)$$

Para la integral entre corchetes se hace el cambio:

$$z = x_Q - \rho(x_P - \overline{PQ_x}) / (\varepsilon_2 + \rho) \quad (44)$$

obteniéndose:

$$\exp\left(\frac{\rho^2(x_P + \overline{PQ_x})^2}{\varepsilon_2 + \rho}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-(\varepsilon_2 + \rho)z^2) dz \quad (45)$$

La integral en z tiene por solución

$$\sqrt{\pi(\varepsilon_2 + \rho)} \quad (46)$$

Para resolver la integral en x_Q restante, se realiza un cambio similar:

$$v = x_P + \frac{\rho \overline{PQ_x} \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \rho(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \quad (47)$$

obteniéndose para

$$I_x = \left(\frac{\pi}{[\varepsilon_1 \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2}} \right) \exp\left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \overline{PQ_x^2} \rho}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \right) \quad (48)$$

realizando el producto $I_x I_y I_z$, y haciendo después el cambio de variables

$$1 + \left(\frac{\rho(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \right) = \frac{1}{1 - t^2} \quad (49)$$

se llega a la siguiente expresión para la integral de Repulsión

$$R = \frac{2N_A N_B N_C N_D K_1 K_2 \pi^{5/2}}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^{1/2}} \int_0^1 \exp\left(-\frac{PQ^2 \varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} t^2\right) dt \quad (50)$$

Las integrales del tipo

$$F_m(w) = \int_0^1 \exp(-wt^2) t^{2m} dt \quad (51)$$

pueden expresarse como una serie convergente. En efecto, haciendo sucesivamente el cambio

$$u = \exp(-wt^2), \quad dv = t^{2m} dt \quad (52)$$

resulta:

$$F_m(w) = \frac{\exp(-w)}{2} \Gamma\left(m + \frac{1}{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{w^n}{\Gamma\left(m + n + \frac{3}{2}\right)} \quad (53)$$

En nuestro caso $m=0$, por lo que se obtiene al final para la integral de repulsión de gaussianas 1 s con cuatro centros la expresión:

$$R = \frac{2N_A N_B N_C N_D K_1 K_2 \pi^{5/2}}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^{1/2}} F_0\left(\frac{PQ^2 \varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}\right) \quad (54)$$

Si $A = B = C = D$, entonces w se anula por coincidir P con Q , y se obtiene para $F_w(0)$ el valor 1

7.6 Desarrollo de los STO en funciones gaussianas

En los párrafos anteriores hemos visto como las integrales correspondientes a funciones de base gaussianas pueden resolverse analíticamente cualquiera que sea el número de centros, gracias al teorema del producto. Tal teorema no se cumple si las funciones de base son de Slater y tienen distintos centros. Con objeto de aprovechar la posibilidad de calcular analíticamente las integrales con gaussianas, se desarrollan, en el campo de la Química Cuántica, las funciones de Slater como combinación lineal de funciones gaussianas, lo que permite reducir las integrales con STOs a combinaciones de integrales con GTO's. Esto es:

$$\Phi = N_A r^n \exp(-\alpha_A r) \approx \sum_{i=1}^{n_g} a_i \exp(-b_i r^2) = X \quad (55)$$

siendo n_g el número de gaussianas utilizadas en el desarrollo. Los coeficientes α_i los exponentes β_i se obtienen minimizando $\int (\Phi - X)^2 d\tau$ con la condición de que X este normalizada. Para conseguirlo se aplica el método de los multiplicadores de Lagrange, minimizando la expresión

$$\int (\Phi - X)^2 + \lambda \left(1 - \int X^* X \right) d\tau \quad (56)$$

Los valores de α_i y de β_i correspondientes a $\alpha_A = 1$, para desarrollos de una a seis gaussianas han sido obtenidos por Stewart (Ref. 12).

Para obtener los valores que corresponden a otros exponentes se usan las dos propiedades siguientes, demostradas por O-Ohata et Al (Ref. 13):

1º.- Los exponentes óptimos b_i para las gaussianas que corresponden a un Slater de exponente arbitrario α se obtienen multiplicando α^2 por los exponentes óptimos que corresponden a $\alpha = 1$.

2ª.- Los coeficientes a_i no dependen del valor de α , es decir siempre se usan los obtenidos por Stewart, para cualquier valor de α .

7.7 Aplicación del método de correlación

Para aplicar el método de correlación con gaussianas basta evaluar por Montecarlo la diferencia entre las integrales con STO's y las integrales que contienen combinaciones lineales de GTO's adecuadas (las combinaciones lineales que se han manejado están obtenidas con 1,2,3 ó 4 gaussianas).

La citada diferencia ha sido evaluada en este trabajo, aplicando diversas funciones densidad para la componente radial:

a) Función constante hasta cierto valor, seguida de una exponencial

b) Uso de un desarrollo de Taylor (aunque este tipo de desarrollo se usa mucho en la bibliografía ()) no se ha adaptado bien a nuestro caso, porque los polinomios de grado pequeño se apartaban demasiado del integrando, y los polinomios de alto grado son muy lentos para muestrear, Por ese motivo se abandonó en seguida este camino.

c) Función exponencial, procurado que la varianza de las estimaciones fuera mínima. Contrastando la eficiencia de los distintos procedimientos se ha encontrado que una función exponencial, precisamente con el exponente óptimo empleado para el caso en que no se usan gaussianas daba los mejores resultados. Por este motivo los valores que presentamos en las tablas siguientes , para las integrales monoeléctricas, bielectricas y para los orbitales del átomo de Helio están obtenidos con la función densidad (15) del Cap. 3 para las monoeléctricas y (8) del Cap. 4 para el caso de las bielectricas.

7.8 Comentarios sobre los resultados obtenidos usando el método de correlación con gaussianas.

Cuando se usa el método descrito en el apartado anterior, el error de los cálculos disminuye sensiblemente, tanto en las integrales como en el cálculo final de los orbitales y la energía, que depende de la combinación de los resultados en gran número de integrales.

Los errores para las integrales monoeléctricas (Tablas 7.1 y 7.2) se dividen por valores que oscilan desde 44 a 68 para las funciones 1s lo que significa que el tiempo de cálculo se dividiría por valores entre 2000 y 4700. Las integrales bielectricas (Tablas 7.3 y 7.4) también mejoran, aunque más moderadamente.

Para el cálculo final de los orbitales (tabla 7.5) la eficiencia en tiempo es 678 veces mayor y con respecto al número de puntos se multiplica por 1602.

Estos resultados ayudan a comprender mejor la importancia que tiene en el método Montecarlo usar funciones de peso y de correlación adecuadas. Hay que tener en cuenta que estos valores significan que un cálculo que antes se realizaba en unas once horas se realizaría con este nuevo procedimiento en un minuto. No obstante, para que este procedimiento resultase útil para nuestro trabajo, que esta enfocado a conseguir un camino que sea generalizable para funciones de base más generales que las habituales, sería necesario suministrar

al mismo tiempo un procedimiento para expresar, al menos aproximadamente, cualquier posible función de base como combinación lineal de funciones gaussianas, problema que no se ha tratado en esta tesis.

Es de notar que las medidas de eficiencia en número de puntos y en tiempo son complementarias. La primera es inherente al método en sí, y una medida más "matemática". En cambio, la eficiencia medida en tiempo de cálculo depende del ordenador usado y de la eficacia de la programación. Es una medida más realista cuando se quiere obtener un resultado concreto con un programa y un ordenador específico.

Nº de puntos	Nº de gaussianas	Valor de la integral	Error Standard	Tiempo
10 ⁴	0	0.64500387	0.0040	1 seg.
	1	0.6485814	0.0014	1.8
	2	0.6502688	0.00071	3.6
	3	0.6493877	0.00026	6.5
	4	0.6496341	0.00009	10.8
10 ⁵	0	0.6493693	0.00137	10.5
	1	0.6493402	0.00406	17.1
	2	0.6492949	0.00235	35.5
	3	0.6495064	0.00008	1m.5s.
	4	0.6483990	0.00002	1m 47
10 ⁶ ..	0	0.6500958	0.00043	1m 44
	1	0.6494036	0.00014	2m 51
	2	0.6493479	0.00007	5m 54
	3	0.6495020	0.00002	10m.55
	4	0.6495223	0.000008	17m55
Tabla 7.1 semilla 1 Integral del producto de funciones 1s con exponentes 1 y 3.				

Nº de puntos	Nº de gaussianas	Valor de la integral	Error standard	Tiempo
10^6	0	0.4878690	0.0045	1m 45
	1	0.4871914	0.0009	3m. 31.9s
	2	0.4872021	0.000043	6m 34.2s
	3	0.4871227	0.000010	11m 37.3s
	4	0.4871260	0.000008	18m 40seg
Tabla 7.2 Integral<2s 2s> $n_1, l_1, m_1 = n_2, l_2, m_2 = 1, 0, 0$; exponentes 1,3; semilla 1				

Nº de puntos	Nº de gaussianas	valor de la integral	Error standard	Tiempo
10^4	0	1.0573699	0.014	2.9s
	1	1.0294285	0.0073	3.2s
	2	1.0329044	0.0018	8.4s
	3	1.0320081	0.00031	30.5
	4	1.0323340	0.00017	1m.29.
tabla 7.3 Integral<1s 1s 1/r₁₂ 1s 1s> Exponentes 1,2,3,4; semilla 1				

Nº de puntos	Nº de gaussianas	valor de la integral	Error standard	Tiempo
10^4	0	0.399469	0.006720	2.9
	1	0.388064	0.001640	3.2
	2	0.394652	0.003164	8.4
	3	0.388769	0.000672	30.5
	4	0.387559	0.000863	1m.30.6s
tabla 7.4 Integral<2s 2s 1/r₁₂ 2s 1s> Exponentes 1,2,3,4; semilla 1				

	c1	c2	E. ORBITAL	E.TOTAL	eficien. tiempo	eficien. puntos
exacto	0.8421	0.1827	-0.9183	-2.86167		
0 gaus	0.84636 0.0050	0.1785 0.0056	-0.9172 0.0018	-2.8605 0.0045	1	1
1 gaus	0.8430 0.0032	0.1817 0.0036	-0.9212 0.0018	-2.8653 0.0035	0.83	1.82
2 gaus	0.8424 0.00073	0.1824 0.00086	-0.9188 0.00052	-2.8618 0.00073	18.75	38
3 gaus	0.8419 0.0018	0.18298 0.00020	-0.91812 0.00023	-2.86140 0.00034	143	164
4 gaus	0.841213 0.00010	0.18267 0.00020	-0.91833 0.000048	-2.86166 0.00011	678	1602

Tabla 7.5 Valores medios de los orbitales y energía total del átomo de helio obtenidos con funciones de base de Clementi-Roetti.

El Número de puntos del MC es 10^4

Los errores están obtenidos con 10 casos;

La semilla varia de 1 a 10

CAPÍTULO 8

CÁLCULOS CON FUNCIÓN DE PESO POLIGONAL

8.1 Introducción

Como ya se ha indicado en varias ocasiones, los orbitales de Slater(STO) son funciones de base muy convenientes en los cálculos quimicocuánticos, y las integrales en las que aparecen pueden resolverse por procedimientos de integración analítica (si se trata de integrales monocéntricas o bicéntricas), o se puede recurrir a los desarrollos gaussianos(STO-ng) si las integrales tienen más de dos centros.

No obstante, la posibilidad de mejorar los resultados de un cálculo mediante el uso de otras funciones de base es evidente y ya ha sido puesta de manifiesto en la bibliografía. El uso de funciones de base generalizadas presenta el inconveniente de la evaluación de las integrales, pues los procedimientos encontrados en la bibliografía solo son aplicables a los STO o a los GTO. Resulta interesante, por tanto, poner en marcha algún procedimiento aplicable a cualquier tipo de funciones de base. Aunque el método Montecarlo es, en principio un método de validez general, presenta poca eficiencia si no se emplea algún método de reducción de la varianza. Los métodos usados en los capítulos anteriores son versiones muy ligadas a la naturaleza STO de la base. En el presente capítulo exponemos un procedimiento para realizar los cálculos de la Química Cuántica que permite mayor libertad en la elección de las funciones de base, que consiste en utilizar como función de peso para el cálculo Montecarlo una poligonal que aproxime parte del integrando. Esta poligonal representa un papel análogo al que la función e^{-ar} desempeñaba en el capítulo 3. Como las funciones de base están definidas en el intervalo de cero a infinito, si usáramos solamente una poligonal nos veríamos obligados a despreciar una parte de la integral que podría ser importante (desde el último punto de la poligonal hasta el infinito). Por este motivo se ha usado una función de peso definida a trozos, ajustando una poligonal al integrando (o a parte de él) desde $r=0$ hasta un cierto valor $r=b$, y a partir de ahí una función exponencial.

El método seguido para determinar la poligonal y la exponencial, así como el procedimiento usado para conseguir una generación de números aleatorios con arreglo a ella se estudia en los apartados siguientes:

8.2 Construcción de la función de peso poligonal+exponencial

Si $f(r)$ es una función de base, construimos una poligonal correspondiente a $r^2 f(r)=g(r)$, para tener en cuenta la componente radial del elemento de volumen (ver figuras 8.1 y 8.2).

Sea $b \in \mathbb{R}^+$. Dividimos el intervalo $(0,b)$ en partes iguales obteniéndose los puntos $(r_i, g(r_i))$, $r_i = i b/n$, $i = 0 \dots n$. como vértices de la poligonal usada.

Para la parte exponencial -intervalo de b a infinito- se usa la función e^{-ar} de modo que :

$$g(b) = Ke^{-cb} \Rightarrow K = \frac{g(b)}{e^{-cb}} \quad (1)$$

Concretando, la función de peso $p_n(r)$ se define como:

$$p_n(r) = \begin{cases} \frac{g(r_{i+1}) - g(r_i)}{r_{i+1} - r_i} r + g(r_i) & \text{si } r \in [r_i, r_{i+1}] \\ \frac{g(b)}{e^{-cb}} e^{-cr} & \text{si } r \geq b \end{cases} \quad (2)$$

El valor de c se concretará en cada caso, pero no tiene apenas influencia en la eficiencia de los cálculos si b está suficientemente lejos del origen.

8.3 Muestreo de números aleatorios con función de peso $p_n(r)$

Para usar $p_n(r)$ como función densidad hay que normalizarla, es decir multiplicarla por una constante C_n tal que

$$\int_0^{\infty} C_n p_n(r) dr = 1 \Rightarrow$$

$$C_n = \frac{1}{\int_0^{\infty} p_n(r) dr} = \frac{1}{AT}; \quad (3)$$

$$AT = \int_0^{\infty} p(r) dr = \int_0^b p(r) dr + \int_b^{\infty} p(r) dr = AP + AE$$

resultando para

$$C_n = \left[\sum_{i=1}^n \frac{p(r_{i+1}) + p(r_i)}{2} (r_{i+1} - r_i) + \frac{p(b)}{c} \right]^{-1} \quad (4)$$

Llamaremos $p_n(r)$ a la función $C_n p(r)$, que va a hacer el papel de función de peso.

Una vez definida la función densidad, pasamos a describir el procedimiento de muestreo: Si $f(x)$ es la función densidad y $F(x)$ la correspondiente función de distribución ($0 \leq F(x) \leq 1$) se genera un número aleatorio $\varepsilon \in U[0,1]$ y el número generado para $f(x)$ es ρ tal que $F(\rho) = \varepsilon$, es decir:

$$\int_0^{\rho} f(x) dx = \varepsilon \quad (5)$$

donde ε representa el área comprendida entre $x=0$, $x=\rho$, $y=f(x)$ y el eje x .

En nuestro caso debemos usar un procedimiento diferente dependiendo de que el área ε cubra parte de la poligonal o que supere a esta y se sitúe en la parte exponencial, por lo que realizamos los pasos siguientes:

1.º -comparamos ε con $C_n AP$, si $\varepsilon < C_n AP$ se realizará el paso (a), que se indica a continuación. En caso contrario se realizará (b).

(a) (Ver figura 8.1) Se localiza el intervalo (r_i, r_{i+1}) restando sucesivamente el área de cada uno de los trapecios $C_n ST(i)$ ($ST(i)$ es el área del trapecio correspondiente al intervalo (r_i, r_{i+1})) hasta que la diferencia resulte negativa. Una vez localizado el intervalo I_r que contiene a ρ , se obtiene el valor de esta resolviendo la ecuación:

$$\int_1^{\rho} \rho_n(r) dr = \varepsilon - \sum_{l=1}^l ST(l) \quad (6)$$

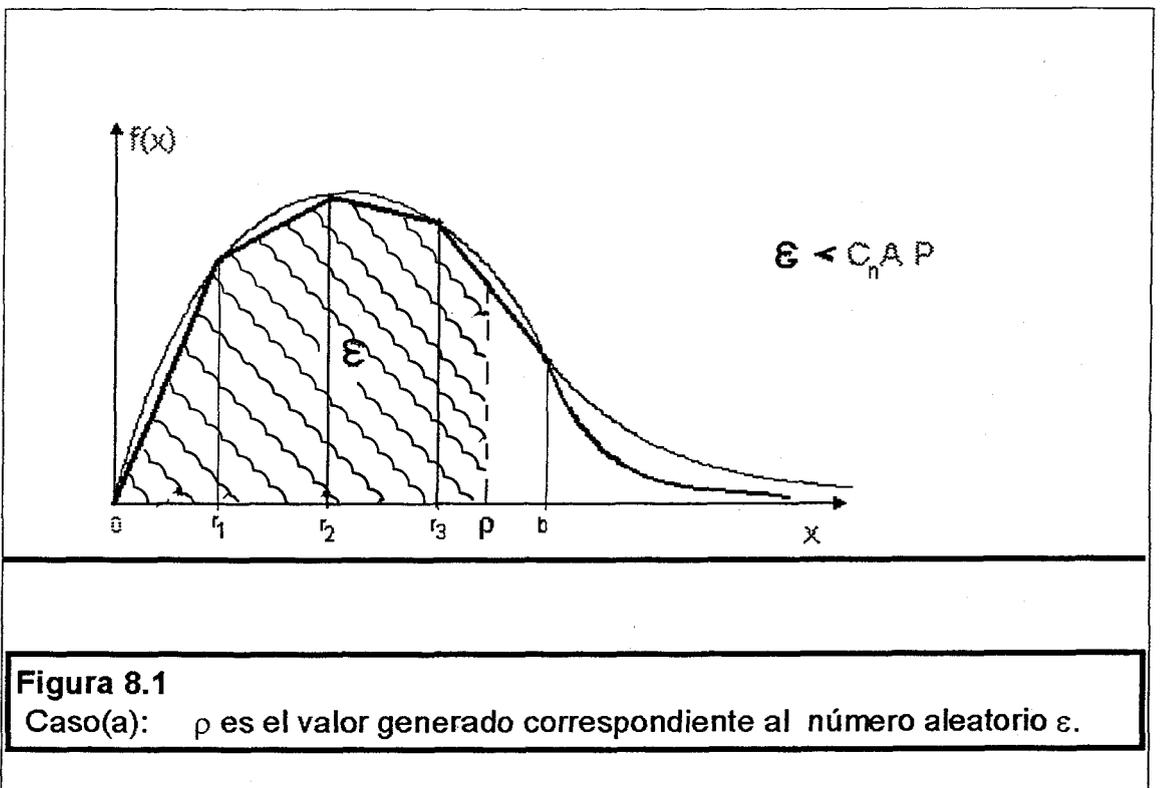
que es una ecuación de segundo grado, eligiendo para ρ la solución que pertenece al intervalo $[r_l, r_{l+1}]$.

(b) (Ver figura 8.2) Resolvemos la ecuación:

$$\int_b^{\rho} \rho_n(r) dr = \varepsilon - C_n AP = AS \quad (7)$$

que representa el área comprendida entre $r=b$ y $r=\rho$ obteniéndose:

$$\rho = -\frac{1}{2} \ln \left(e^{-cb} - \frac{C_n AS}{C_n K} \right) \quad (8)$$



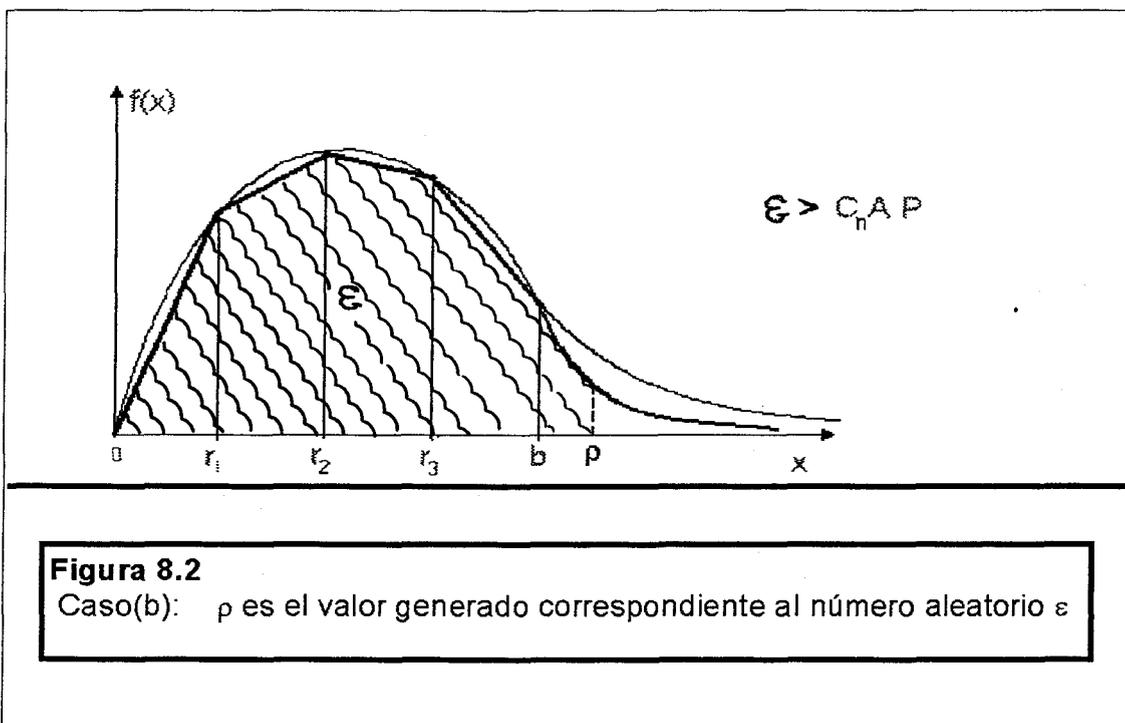


Figura 8.2

Caso(b): p es el valor generado correspondiente al número aleatorio ε

8.4 Aplicación al cálculo integrales monoelectrónicas

Se define la poligonal+exponencial correspondiente a la función $r^2 \chi_1(r)\chi_2(r)$ tomando $c = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{n_1 + n_2 + nr + 3}$, es decir el mismo exponente que se había utilizado en el cap.3

El número de intervalos tomado en cada cálculo ha sido 99, la función densidad utilizada es $\rho_d(r)\text{sen}\theta$.

También se ha superpuesto este método con el de correlación con gaussianas descrito en el capítulo anterior, construyendo en este caso la densidad $\rho_d(r)$ correspondiente a $\text{abs}(\chi_1(r)\chi_2(r) - G_1(r)G_2(r))r^2$ donde $G_i(r)$ representa el desarrollo gaussiano de χ_i .

8.5 Aplicación al cálculo de integrales bielectrónicas

Se construye $\rho_d(r_1)$ correspondiente a $\chi_1(r_1)$ $\chi_2(r_1)r_1^{1.5}$ y $\rho_d(r_2)$ correspondiente a $\chi_3(r_2)$ $\chi_4(r_2) r_2^{1.5}$, usando como funciones de peso $\rho_d(r_1)$ $\rho_d(r_2)$ $\sin\theta_1$ $\sin\theta_2$ tanto en el caso en que se utiliza el método de correlación con gaussianas como si se aplica el Montecarlo sin ellas. El motivo de usar los factores $r_1^{1.5}$ y $r_2^{1.5}$ para construir las poligonales, en lugar de r_1^2 y r_2^2 como parece natural, es que se ha intentado disminuir la varianza incluyendo un factor que guarde alguna correlación con el denominador $r_{12}^{0.5}$. El factor elegido ha sido $r_1^{0.5} r_2^{0.5}$. Aunque la mejora en las estimaciones es bastante pequeña, esta corrección no aumenta significativamente el tiempo de cálculo, así que nos ha parecido oportuno incluirla.

8.6 Resultados y comentarios

Las tablas 8.1 a 8.5 recogen los resultados comparativos del nuevo programa, realizado con una función de base poligonal+exponencial, y los anteriores que estaban realizados con una exponencial, variando el número de gaussianas y el número de puntos para evaluar las funciones. En todos los casos los cálculos se refieren al átomo de Helio.

Cuando se usa una función poligonal sin gaussianas es denotar una mejora en la eficiencia (tabla 8.1) lo que nos indica que este método podría ser apropiado para calcular valores aproximados para las integrales de la Química Cuántica y tener utilidad a efectos de probar la calidad de nuevas funciones de base, pues es aplicable a una clase amplia de funciones. Pero si se desea más precisión hay que usar más puntos en la computación de las integrales. Este nuevo método garantiza una mayor rapidez para los cálculos sin tener que usar ninguna aproximación específica de la función ni ningún desarrollo gaussiano, mejorando incluso la aproximación con dos gaussianas.

Sin embargo cuando se superpone este procedimiento con el cálculo con gaussianas (tablas 8.2.1 y siguientes), los resultados, ya no son tan buenos, obteniéndose una ligera mejoría para una o dos gaussianas. Para tres gaussianas es prácticamente equivalente , y para cuatro los resultados son incluso peores que los obtenidos con una densidad exponencial simple (sin correlación con gaussianas)

Sin gaussianas

Nº de puntos		Coef 1	coef2	E. orb.	E.Total	efic. puntos
10 ³	densidad	0.8713	0.1481	-0.9223	-2.8511	0.34
	exponencial simple	0.025	0.0286	0.016	0.0240	
	densidad	0.8400	0.1852	-0.9156	-2.8600	17.4
	poligonoexponencial	0.0016	0.0020	0.0032	0.0038	
10 ⁴	densidad	0.8460	0.1785	-0.9172	-2.8605	1
	exponencial simple	0.0050	0.00056	0.0018	0.0045	
	densidad	0.8412	0.1837	-0.9187	-2.8627	35.8
	poligonoexponencial	0.00066	0.00074	0.0008	0.0008	

Tabla 8.1 Valores y errores para los coeficientes, energía orbital y total obtenidos sin correlación con gaussianas. Se emplea como referencia la eficiencia obtenida con densidad exponencial simple, 10⁴ puntos

Una gaussiana:

Nº de puntos		Coef 1	coef2	E. orb.	E.Total	efic. puntos
10 ³	densidad	0.8358	0.1898	-0.9204	-2.8707	1.7
	exponencial simple	0.0096	0.011	0.0059	0.011	
	densidad	0.8381	0.1876	-0.9258	-2.8740	2.6
	poligonoexponencial	0.0080	0.0093	0.0056	0.0087	
10 ⁴	densidad	0.8430	0.1817	-0.9212	-2.8653	1.62
	exponencial simple	0.0032	0.0036	0.0018	0.0035	
	densidad	0.8432	0.1817	-0.9214	-2.8640	2.5
	poligonoexponencial	0.0022	0.0025	0.0019	0.0028	

Tabla 8.2 Valores y errores para los coeficientes, energía orbital y total obtenidos y correlación con una gaussianas. Se emplea como referencia la eficiencia obtenida con densidad exponencial simple, 10⁴ puntos y sin gaussianas (Tabla 8.1)

Dos gaussianas

Nº de puntos		Coef 1	coef2	E. orb.	E.Total	efic. puntos
10 ³	densidad	0.8412	0.1837	-0.9187	-2.8627	28
	exponencial simple	0.0023	0.0025	0.0015	0.0022	
	densidad	0.8436	0.1809	-0.9187	-2.8621	52
	poligonoexponencial	0.0017	0.0019	0.0017	0.0019	
10 ⁴	densidad	0.8424	0.1824	-0.9188	-2.8618	38
	exponencial simple	0.00073	0.00086	0.00052	0.00073	
	densidad	0.8425	0.1823	-0.9187	-2.8621	44
	poligonoexponencial	0.0076	0.00088	0.00050	0.00066	

Tabla 8.3 Valores y errores para los coeficientes, energía orbital y total obtenidos y correlación con dos gaussianas. Se emplea como referencia la eficiencia obtenida con densidad exponencial simple, 10⁴ puntos y sin gaussianas (Tabla 8.1)

tres gaussianas

Nº de puntos		Coef 1	coef2	E. orb.	E.Total	efic. puntos
10 ³	densidad	0.8419	0.1829	-0.9184	-2.8619	149
	exponencial simple	0.00097	0.0011	0.00065	0.0012	
	densidad	0.8420	0.1828	-0.9182	-2.8618	480
	poligonoexponencial	0.00061	0.00069	0.00041	0.0006	
10 ⁴	densidad	0.8419	0.1829	-0.9181	-2.8614	164
	exponencial simple	0.00018	0.00020	0.00023	0.00034	
	densidad	0.8416	0.18317	-0.9180	-2.8615	360
	poligonoexponencial	0.0016	0.00019	0.00013	0.00023	

Tabla 8.4 Valores y errores para los coeficientes, energía orbital y total obtenidos y correlación con tres gaussianas. Se emplea como referencia la eficiencia obtenida con densidad exponencial simple, 10⁴ puntos y sin gaussianas (Tabla 8.1)

Cuatro gaussianas

Nº de puntos		Coef 1	coef2	E. orb.	E.Total	efic. puntos
10 ³	densidad	0.8425	0.18225	-0.9188	-2.8623	1760
	exponencial simple	0.00025	0.00029	0.0002	0.0003	
	densidad	0.8419	0.1829	-0.9183	-2.8617	1680
	poligonoexponencial	0.0020	0.00022	0.0016	0.00034	
10 ⁴	densidad	0.8421	0.1826	-0.9183	-2.8616	1602
	exponencial simple	0.00010	0.00011	0.00005	0.00011	
	densidad	0.8422	0.1826	-0.9183	-2.8617	1320
	poligonoexponencial	0.0012	0.0013	0.00007	0.00012	

Tabla 8.5 Valores y errores para los coeficientes, energía orbital y total obtenidos y correlación con cuatro gaussianas. Se emplea como referencia la eficiencia obtenida con densidad exponencial simple, 10⁴ puntos y sin gaussianas (Tabla 8.1)

CAPITULO 9

MÉTODO CUASIMONTECARLO .

9.1. Introducción.

En los capítulos anteriores se han usado, para calcular las integrales, números pseudoaleatorios. En este se dan las ideas básicas en que se fundamenta los métodos Cuasimontecarlo, que permiten obtener estas integrales usando otros conjuntos de números, llamados números cuasialeatorios, como son las sucesiones generalizadas de Halton y otras sucesiones uniformemente distribuidas, que siguen el esquema de Korobov

Para comprender mejor la diferencia entre los metodos Montecarlo y Cuasimontecarlo revisamos algunas características del empleo del primero en la evaluación de integrales definidas.

Consideremos el problema de calcular $\int_B f(X) dx$ en el dominio $B \subseteq \mathbb{R}^s$ medible de Lebesgue.

$$\int_B f(X) dx = \mu(B) \cdot E(f) \quad (1)$$

siendo $\mu(B)$ la medida de B y $E(f)$ el valor esperado de la variable $f(x)$, si x se distribuye uniformemente en B. Visto así, el problema se reduce a estimar la media de una variable aleatoria, siempre que sea posible calcular $\mu(B)$.

Una estimación de $E(f)$ es:

$$\hat{E}(f) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(a_n) \quad (2)$$

donde a_1, \dots, a_N son muestras de una distribución uniforme en B. Para analizar probabilísticamente el error cometido en la estimación es necesario que exista $\sigma^2(f)$ (varianza de f). En este caso el Teorema Central del Límite establece que:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \text{prob} \left(\left| \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(a_n) - E(f) \right| \leq \frac{\sigma(f)}{\sqrt{N}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-c}^c e^{-\frac{t^2}{2}} dt \quad (3)$$

La expresión anterior nos indica que el orden de convergencia para el error viene dado por $N^{-1/2}$ con la probabilidad dada por (3). Obviamente habrá conjuntos de puntos que den errores por encima o por debajo del conseguido con la estimación (2) de $E(f)$. El método Cuasimontecarlo se basa en buscar conjuntos de puntos para los cuales el error es menor que el conseguido cuando los puntos se generan aleatoriamente con una distribución uniforme. Es un procedimiento determinista (los puntos están determinados de una forma concreta), y bajo ciertas condiciones del integrando se puede garantizar una cota para el error cometido que es exacta, y no meramente probabilística como en el Montecarlo simple.

9.2 Fundamentos

9.2.1 Caso unidimensional. Sucesión de Van der Corput

Aunque este caso no sea interesante desde el punto de vista práctico (las cuadraturas clásicas suministran un grado de convergencia más alto), es conveniente desarrollarlo, con vistas a facilitar una posterior generalización

Discrepancias

Para la discusión que sigue consideremos el integrando normalizado al dominio de integración $[0,1] = I$. Supongamos que: $x_1, \dots, x_n \in I^s$.

Idealmente reemplazamos este conjunto de puntos por una sucesión infinita. Una condición que ha de cumplir esta sucesión es que:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum f(x_n) = \int f(x) dx \quad (4)$$

lo que significa que ha de estar uniformemente distribuida en $[0,1]$.

Definición.- x_1, \dots, x_n, \dots está uniformemente distribuida en $[0,1]$ si:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum c_j(x_n) = \mu(J) \quad \forall J \text{ subintervalo de } [0,1]$$

siendo:

$$\begin{aligned} C_j(x_n) &= 1 && \text{si } x_n \in J \\ C_j(x_n) &= 0 && \text{si } x_n \notin J. \end{aligned}$$

Las siguientes nociones de discrepancia dan una medida de la irregularidad de la distribución, es decir de la diferencia que hay en cada caso en la distribución uniforme.

Definición.- Sea $P = \{a_1, \dots, a_N\}$ y $B \subset [0,1]$

$$A(B,P) = \sum_{n=1}^N C_B(X_n) \quad (5)$$

es decir $A(B,P)$ es el número de puntos de S que están en B . Suponemos que B es un conjunto medible Lebesgue.

Definición.- Llamamos discrepancia estrella a la expresión:

$$D^*(P) = \sup_{J_i^*} \left| \frac{A(J_i^*, P)}{N} - \mu_i \right| \quad (6)$$

donde el supremo está considerado sobre cualquier subintervalo $J_i^* = [0, u_i]$

Definición.- Se entiende por discrepancia:

$$D_N(P) = \sup_J \left| \frac{A(J, P)}{N} - |u_i - v_i| \right| \quad (7)$$

donde J_i es cualquier subintervalo de $[0,1]$ de la forma $[u_i, v_i]$

La desigualdad de Koksma (Ref.14) garantiza que si f es de variación acotada $V(f)$ en $[0,1]$ entonces $\forall P = \{a_1, \dots, a_N\} \in [0,1]$ se cumple :

$$\left| \frac{1}{N} \sum f(x_n) - \int_0^1 f(u) du \right| \leq V(f) D_N^*(P) \quad (8)$$

siendo $V(f)$ la variación de la función en el sentido de Hardy y Krause (Ref. 30) con lo que garantizamos una cota precisa para el error, que puede mejorarse disminuyendo $D_N^*(P)$.

En el caso de que N sea finito se puede demostrar que el mejor valor para la discrepancia estrella se obtiene para $x_n = \frac{2n-1}{2N}$, $1 \leq n \leq N$, coincidiendo con los puntos medios de una división en intervalos iguales. Esta discrepancia es del orden N^{-1} .

Cuando se trata de una sucesión de puntos este orden de convergencia no puede conseguirse para cualquier subsucesión de N elementos. En este caso tenemos el resultado de Schmidt (Ref. 15)

$$D_N(S) \leq CN^{-1} \lg N \quad (9)$$

Este orden de convergencia se obtiene con la sucesión de Van der Corput (Ref. 16) que definimos a continuación.

Sucesión de Van der Corput.

Sea $b \geq 2$ un entero. Denotamos el término que ocupa el lugar i por $P_b(i)$. Este término se obtiene de la siguiente forma:

1.- Se expresa el número i en el sistema de numeración en base b

$$i = a_m a_{m-1} \dots a_1 a_0 \text{ (b)}$$

2.-
$$P_b(i) = 0.a_0 a_1 \dots a_{m-1} a_m = \sum_{i=0}^m a_i b^{-(i+1)}$$

Se puede dar también una definición recursiva equivalente, lo que supone ventajas para la programación:

a) $P_b(1) = 1/b$

b) si $P_b(i) = 0.a_0 a_1 \dots a_{m-1} a_m 00\dots(b)$, y k el menor número que cumple que $a_k < b-1$ entonces $P_b(i+1) = P_b(i) + b^{-k} + b^{-k-1} - 1$.

Si P_b es la sucesión de Van der Corput en base b entonces $D_N^*(P_b)$ es $O(N^{-1} \lg N)$.

Faure (Ref. 17) estableció los siguientes resultados:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{D_n^*(S_b)}{N^{-1} \lg N} = \begin{cases} \frac{b^2}{4(b+1) \lg b} & \text{si } b \text{ es par} \\ \frac{b-1}{4 \lg b} & \text{si } b \text{ es impar} \end{cases} \quad (10)$$

de donde se deduce que $b=3$ da la mejor sucesión de Van der Corput. El caso $b=2$ tiene, sin embargo, cierto interés histórico, pues fue el primer caso que se trató (Ref. 18).

9.2.2. Caso multidimensional. Sucesiones de Halton y conjunto de puntos Hammersley

En el caso multidimensional, $I^s = [0,1]^s$ $f: I^s \rightarrow \mathbb{R}$, los puntos cuasialeatorios en los que evaluamos la función se toman de una sucesión de Halton.

Definición.- Una sucesión de Halton es una sucesión de puntos $P_1, P_2, \dots, P_i, \dots$ de I^s cuyas coordenadas son:

$$P_i = (P_{b1}(y), P_{b2}(l), \dots, P_{bs}(l))$$

Definición.- $W_1(I^s)$ es el conjunto de funciones definidas en I^s , cuyas derivadas parciales de orden $m \leq s$, con una derivación por cada variable como máximo, sean acotadas. Es decir:

$$\left| \frac{\partial^m f(p)}{\partial x_{i_1} \dots \partial x_{i_m}} \right| \leq L \quad (11)$$

siendo $1 \leq i_1 \dots < i_m \leq s$ y $m=1,2, \dots, s$

Teorema

Si $f \in W(l^s)$ y P_i^* es la secuencia de puntos de Halton con b_i primos

$$\int_{I^s} f(P) dp - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(P_i^*) \leq LB \frac{\ln^s N}{N} \quad (12)$$

donde L ocupa el lugar de $V(f)$ dependiendo solo de la función,

$$D_N^* \leq B \frac{\ln^s N}{N^s} \quad B = \prod_{i=1}^{N_s} \frac{b_i - 1}{2 \lg b_i}$$

con lo que la menor cota para el error se obtiene si b_i son los s primeros números primos .

Hay indicios de que los puntos con menor discrepancia estrella son los de Hammersley (Ref. 19) definidos por

$$H_i = \left(\frac{i}{N}, p_{b_1}(i) \dots p_{b_{s-1}}(i) \right) \quad (13)$$

en cuyo caso el orden de convergencia sería $(\lg N)^{s-1} N^{-1}$ aunque esto solo está probado para $S=1$ y $S=2$.

9.3 Otras sucesiones uniformemente distribuidas

Mostramos a continuación como se construyen sucesiones uniformemente distribuidas de distinto tipo que las de Halton.

Si α es un número irracional, designamos por (α) la diferencia entre α y el mayor entero, $E(\alpha)$, menor o igual que α :

$$(\alpha) = \alpha - E(\alpha) \quad (14)$$

Entonces la sucesión:

$$x_n = (n\alpha), \quad n=1,2,3\dots \quad (15)$$

está uniformemente distribuida en $[0,1]$.

En el caso de S dimensiones se tiene el siguiente resultado:

Si $1, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_s$, son linealmente independientes sobre los racionales, es decir:

Si $\lambda_0 + \lambda_1 \alpha_1 + \dots + \lambda_s \alpha_s = 0$, y $\lambda_i \in \mathbb{Q} \Rightarrow$ todas las λ_i son nulas entonces los puntos:

$$P_n = ((n\alpha_1), (n\alpha_2), \dots, (n\alpha_s)), \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (16)$$

donde $(n\alpha_i)$ es cada coordenada de P_n , están uniformemente distribuidos en el hipercubo I^s es decir que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f((n\alpha_1), (n\alpha_2), \dots, (n\alpha_s)) = \int_{I^s} f dx_1 dx_2 \dots dx_s \quad (17)$$

para toda función acotada e integrable Riemann. El orden de convergencia obtenido al tomar como estimación del integrando un N finito mejora el orden $N^{-1/2}$ del método Montecarlo. Se demuestra que si f es periódica en $[0,1]$ y pertenece a la clase $C^3 [0,1]$ el orden de este error es $C N^{-1}$ y que, si no se cumplen condiciones tan estrictas para f , la convergencia es del orden de $N^{-1} \log N$. La prueba de este teorema se debe a Hardy, Littlewood y Ostrowski (Ref. 20).

Este teorema ha sido generalizado por Richtmyer (Ref. 21 y 22), para el caso s -dimensional y funciones periódicas con $f \in C^k$ y periodo 1 en cada variable y tal que los coeficientes C_h de la serie de Fourier :

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{h_1=-\infty}^{\infty} \dots \sum_{h_s=-\infty}^{\infty} C_h \exp(2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{x})) \quad (18)$$

satisfagan la desigualdad

$$|C_h| \leq C r(\mathbf{h})^{-k} \quad (19)$$

para todo $\mathbf{h} \neq 0$ y para algún $C > 0$, siendo

$$r(\mathbf{h}) = \prod_{j=1}^s \max(1, |h_j|) \quad (20)$$

En este caso el orden del error es N^{-1} . Este método según Ritchmyer es más eficiente que la regla del trapecio en dos ó más dimensiones y que las reglas de segundo orden en tres o más dimensiones. En cambio el método Montecarlo supera a la primera regla a partir de dimensión 3 y a la segunda a partir de 5.

Los números $(n\alpha_i)$ son irracionales y como tales no pueden ser expresados en un ordenador, pero se puede despreciar el error de truncamiento siempre que el número de cifras significativas sea mayor que el número de dígitos de N^2 .

Para trabajos sobre integración múltiple se han propuesto una gran cantidad de valores para los parámetros empleados con el fin de obtener puntos uniformemente distribuidos, y también de pesos para hallar el valor medio de los valores de la función, con objeto de obtener aproximaciones cada vez más ajustadas de la integral definida .

En un artículo de Baker (Ref. 23) se toma el siguiente conjunto de valores para $(n\alpha_i)$: $e^{r_1}, e^{r_2}, \dots, e^{r_s}$, donde r_i son números racionales distintos. Neiderreiter (Ref. 24) propone $2^{\frac{1}{s+1}}, 2^{\frac{2}{s+1}}, \dots, 2^{\frac{s}{s+1}}$

También se ha usado con éxito para integrales s -dimensionales el conjunto de parámetros

$$\left(\left(\frac{n(n+1)}{2} p_1^{1/2} \right), \left(\frac{n(n+1)}{2} p_2^{1/2} \right), \dots, \left(\frac{n(n+1)}{2} p_s^{1/2} \right) \right)$$

donde los p_i forman la secuencia de los s primeros números primos.

Haselgrove (Ref. 25) considera estimaciones de la integral del tipo

$$\sum_n C_{Nn} f \left(\left(\frac{1}{2} n\alpha_1 + \frac{1}{2} \right), \dots, \left(\frac{1}{2} n\alpha_s + \frac{1}{2} \right) \right)$$

siendo las más simples

$$S_1(N) = (2N+1)^{-1} \sum_{-N}^N f \left(\left(\frac{1}{2} n\alpha_1 + \frac{1}{2} \right), \dots, \left(\frac{1}{2} n\alpha_s + \frac{1}{2} \right) \right)$$

y

$$S_2(N) = (N+1)^{-2} \sum_{-N}^N (N+1-|n|) f\left(\left(\frac{1}{2}n\alpha_1 + \frac{1}{2}\right), \dots, \left(\frac{1}{2}n\alpha_s + \frac{1}{2}\right)\right)$$

9.4. Conjuntos de puntos bien distribuidos

Esta teoría ha sido desarrollada por Korobov (Ref. 26) y Hlawka (Ref. 27) y se la conoce con el nombre de *Teoría de buenas redes de puntos* ó de los *Multiplicadores óptimos*. Se basa en propiedades de las funciones periódicas, pero puede ser aplicada a funciones no periódicas que sean suficientemente suaves.

Si f esta definida en I^s y

$$f(x) = \sum_m C_m \exp(2\pi i(m \cdot x)) \quad (21)$$

con

$$|C_m| \leq C r(m)^{-k}, m \neq 0 \quad (22)$$

donde

$$r(m) = \prod_1^s \max(1, |m_i|) \quad (23)$$

se cumple, para cualquier $g = (g_1, g_2, \dots, g_s)$, para g_i entero y N entero que:

$$E_N(f; g) = \frac{1}{N} \sum f\left(\left(\frac{1}{N}\right)g\right) - \int_{I^s} f dV = \sum \delta_N(m \cdot g) C_m \quad (24)$$

donde $\delta_N(m \cdot g)$ es 1 si $(m \cdot g) = 0 \pmod{N}$ y 0 en cualquier otro caso.

Por lo tanto

$$E_N(f; g) \leq CP^{(k)}(g, N) \quad (25)$$

siendo

$$P^k(g,N) = \sum_{m=0}^{N-1} r(m)^{-k} \quad (26)$$

para $m.g = 0 \pmod{N}$.

Por tanto el error será pequeño si el menor $r(m)$ es grande, con lo que puede darse una definición de buena redes de puntos que no dependa de k

Definición.- Sea N_1, N_2, N_3, \dots , una sucesión creciente de enteros positivos. Una sucesión $g(N_1), g(N_2), g(N_3), \dots$, de s -tuplas es un conjunto de puntos bien distribuidos en I^s si existe $A > 0$ y β tal que $\forall i$ las soluciones m de la congruencia $m.g(N_i) = 0 \pmod{N_i}$ satisfagan la desigualdad: $r(m) \geq AN_i / \log^\beta N_i$

El índice β^* se define como el menor valor de β que cumpla la relación anterior. Este índice depende de la dimensión.

En los métodos numéricos de integración basados en puntos uniformemente distribuidos se requiere que el integrando sea de variación acotada, pero cualquier otra condición de regularidad no se refleja en la cota del error. Sin embargo con la Teoría de puntos "bien distribuidos", existen cotas para el error que registran la regularidad de la función, así que puede asegurarse que son cada vez más eficientes conforme se acentúan los rasgos de regularidad del integrando. No obstante, estos conjuntos de puntos son difíciles de obtener, aunque pueden encontrarse en tablas publicadas por diversos autores. Sin embargo, los puntos uniformemente distribuidos pueden obtenerse con facilidad.

Para aplicar estos resultados a funciones no periódicas hay que periodizarlas, existiendo diversos métodos para conseguirlo. Uno de los más sencillos es el siguiente:

Si

$$J = \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 F(x_1, x_2, \dots, x_s) dx_1 dx_2 \dots dx_s, \quad (27)$$

puede expresarse en la forma:

$$J = 2^{-s} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \dots \int_{-1}^1 F(|x_1|, |x_2|, \dots, |x_s|) dx_1 dx_2 \dots dx_s, \quad (28)$$

y el integrando es ahora una función periódica de periodo 2.

CAPITULO 10

COMPARACIÓN DE LOS METODOS MONTECARLO Y CUASIMONTECARLO

10.1. Aplicación al cálculo de integrales químico cuánticas con funciones de base de simetría esférica

Presentamos en este capítulo algunos resultados obtenidos cuando se aplican los métodos Montecarlo (números pseudoaleatorios) y Cuasi-montecarlo (números de Halton, Hammersley, y los métodos que hemos llamado A y B). Los métodos A y B usan sucesiones uniformemente distribuidas del tipo especificado en 9.3. En el caso del método A los parámetros α_i son las raíces cuadradas de los tres primeros números primos para las monoeléctricas y de los seis primeros para las bielectrónicas. En el método B los valores utilizados para estos parámetros son: para una de las coordenadas radiales la sucesión de Hammersley y para el resto los parámetros $\pi, \pi^2, \pi^3, \pi^4, \pi^5$. En el caso de las monoeléctricas debido a la función de densidad utilizada los métodos de Hammersley y el B son el mismo y el valor que se obtiene coincide con el exacto para la precisión que hemos usado, por este motivo no aparecen en la tabla.

Todas las integrales de este capítulo usan funciones de base de tipo "s", es decir que son productos de una componente radial por el armónico esférico $Y_0^0(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{2\pi}$ (las integrales con otros armónicos esféricos se consideraran en capítulos posteriores).

En las tablas 10.1.1 a 10.2.3 se detallan los resultados obtenidos con dos integrales que hemos elegido como ejemplo. La primera se refiere a una integral monoeléctrica y la segunda, a una bielectrónica. Las gráficas 10.1 y 10.2, al final del capítulo, resumen los resultados obtenidos con 10 integrales representativas de cada tipo, y se han incluido con objeto de dar una idea más de conjunto de la eficiencia relativa de los métodos que se están comparando.

Tabla 10.1.1

Ejemplo de integral monoeléctronica		Método Montecarlo	
$\alpha_1=1, \alpha_2=2, n_1=1, n_2=2, \text{Valor exacto}=0.9067066$			
Nº de puntos	pseudo-aleatorios	Error estimado	Error verdadero
10^3	0.87972	0.021	0.027
10^4	0.89906	0.012	0.007
10^5	0.90620	0.0035	0.0005
10^6	0.90825	0.0009	0.0015

Tabla 10.1.2

Ejemplo de integral monoeléctronica		Método de Halton y método A		
$\alpha_1=1, \alpha_2=2, n_1=1, n_2=2, \text{Valor exacto}=0.9067066$				
Nº de pun.	Halton valor	Error	método A valor	Error
10^3	0.906801	0.00010	0.907795	.0010
10^4	0.906721	0.000014	0.906753	0.000046
10^5	0.906707	0.0000004	0.906721	0.000014
10^6	0.906706	0.0000006	0.906707	.0000004

Tabla 10.2.1

Ejemplo de integral bielectrónica		Método de Montecarlo	
$\alpha_1=1, \alpha_2=1, \alpha_3=2, \alpha_4=2, n_1=0, n_2=2, n_3=0, n_4=2$			
Valor exacto=0.18345			
Nº de puntos	pseudo-aleatorios	Error estimado	Error verdadero
10^3	0.171477	0.0061	0.011
10^4	0.189974	0.0035	.0065
10^5	0.184716	0.0010	.0012
10^6	0.183881	0.00024	.00043

Tabla 10.2.2

Ejemplo de integral bielectrónica		Métodos de Halton y Hammersley		
$\alpha_1=1, \alpha_2=1, \alpha_3=2, \alpha_4=2, n_1=0, n_2=2, n_3=0, n_4=2$				
Valor exacto=0.18345				
Nº de puntos	Halton valor	Error	Hammersley Valor	Error
10^3	0.185200	0.0018	0.181690	.0034
10^4	0.182366	0.0011	0.184712	0.0012
10^5	0.183584	0.00013	0.183535	.000085
10^6	0.183499	0.000049	0.183452	0.000002

Tabla 10.2.3

Ejemplo de integral bielectrónica		Métodos A y B		
$\alpha_1=1, \alpha_2=1, \alpha_3=2, \alpha_4=2, n_1=0, n_2=2, n_3=0, n_4=2$				
Valor exacto=0.18345				
Nº de puntos	Método A valor	Error	Método B Valor	Error
10^3	0.18443	0.00098	0.18216	0.0013
10^4	0.18277	0.00068	0.18326	0.00019
10^5	0.18345	0.00000	0.18389	0.00044
10^6	0.18344	0.00001	0.18348	0.00003

Aunque las integrales monoeléctricas son en general de tres variables (las coordenadas de un electrón), en el caso particular de que se empleen funciones de base de tipo s , debido a la elección de la función densidad, las integrales consideradas equivalen a un caso unidimensional. Los puntos de Hammersley son entonces equivalentes a una división del intervalo de integración en partes iguales y, por tanto, funciona igual que el método de los rectángulos. Los valores de estas integrales alcanzan, al menos 7 cifras de precisión y se han usado como “valores exactos” a efecto de calcular el error cometido con los otros métodos. Aunque los métodos clásico es, en el caso unidimensional, más eficiente, las tablas 10.1 y 10.2 permiten apreciar la evidente mejoría que supone cualquiera de los métodos Cuasimontecarlo sobre el Montecarlo tradicional.

No obstante, los métodos Cuasimontecarlo son sensible al efecto de la dimensionalidad puesto que el error es del orden de $\log^d N / N$, donde d es el número de dimensiones del integrando. En cambio no ocurre esto con el método de Montecarlo (su error es del orden de $N^{-1/2}$). Por este motivo el método de Montecarlo vuelve a ser el más eficiente cuando el número de dimensiones crece demasiado. Deak (Ref. 28) propone usar el método Cuasimontecarlo de tres a diez dimensiones y Montecarlo crudo de diez en adelante. La mayor dimensión es el motivo de que en el caso de la segunda integral (tablas 10.2.1 y siguientes) la diferencia de los errores obtenidos por ambos métodos no resulte tan significativa, ya que en esta integral el número de dimensiones es seis.

El método que suele dar mejores resultados en estas dos integrales es el de Hammersley (su error es del orden $\log^{d-1} N / N$ lo que confirma la idea que se tiene (no demostrada más que para el caso de una y dos dimensiones) de que los números de Hammersley son los de menor discrepancia estrella.

Además de los parámetros que hemos indicado aquí, se han hecho algunas pruebas con casi todos los procedimientos descritos en el capítulo 9. También hemos empleado los puntos bien distribuidos de Conroy (Ref. 29). No hemos encontrado una mejoría significativa en la eficiencia. Por este motivo se

presentan solamente los procedimientos que requieren un tiempo de ejecución más corto, que son los que indicamos en este capítulo. De todas formas, la relación entre los tiempos del más rápido al más lento no excede los 3/4. En el caso de los parámetros de Conroy existe además la dificultad adicional de que no se pueden emplear cualquier número de puntos y de que los parámetros dependen del número concreto de puntos que se vayan a usar.

10.2 Estudio de un conjunto de integrales

Las figuras 10.1 y 10.2 representan los errores relativos para los resultados de 10 integrales monoelectrónicas y bielectrónicas respectivamente, Todos los valores han sido obtenidos usando 10^5 puntos en la evaluación de las integrales, diferenciándose unas de otras en los valores dados a los parámetros de sus integrandos. Los números 1 a 10 que aparecen en el eje horizontal es simplemente una numeración de estas integrales. No hemos incluido el método B por que una simple inspección visual permitía ver que era peor que el A. En estas gráficas puede observarse fácilmente como cualquiera de los métodos Cuasi montecarlo suministran valores más aproximados que los del método Montecarlo

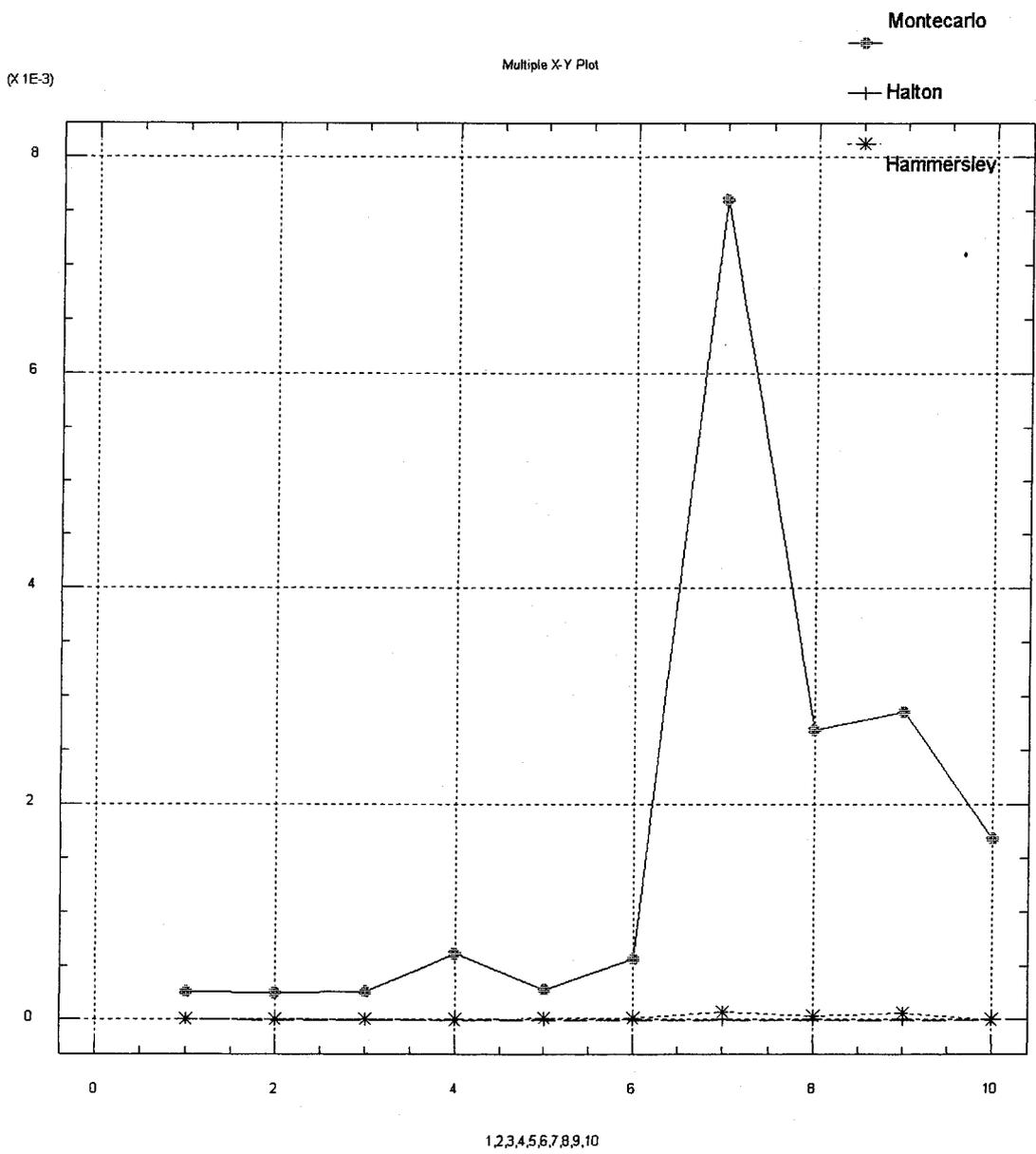


Figura 10.1 Representa en el eje vertical los errores relativos obtenidos para 10 integrales monoeléctricas con funciones de base tipo "s" con los diferentes métodos de generación de los puntos. Las integrales están numeradas de 1 a 10 en el eje horizontal.

Número de puntos empleados 10^5

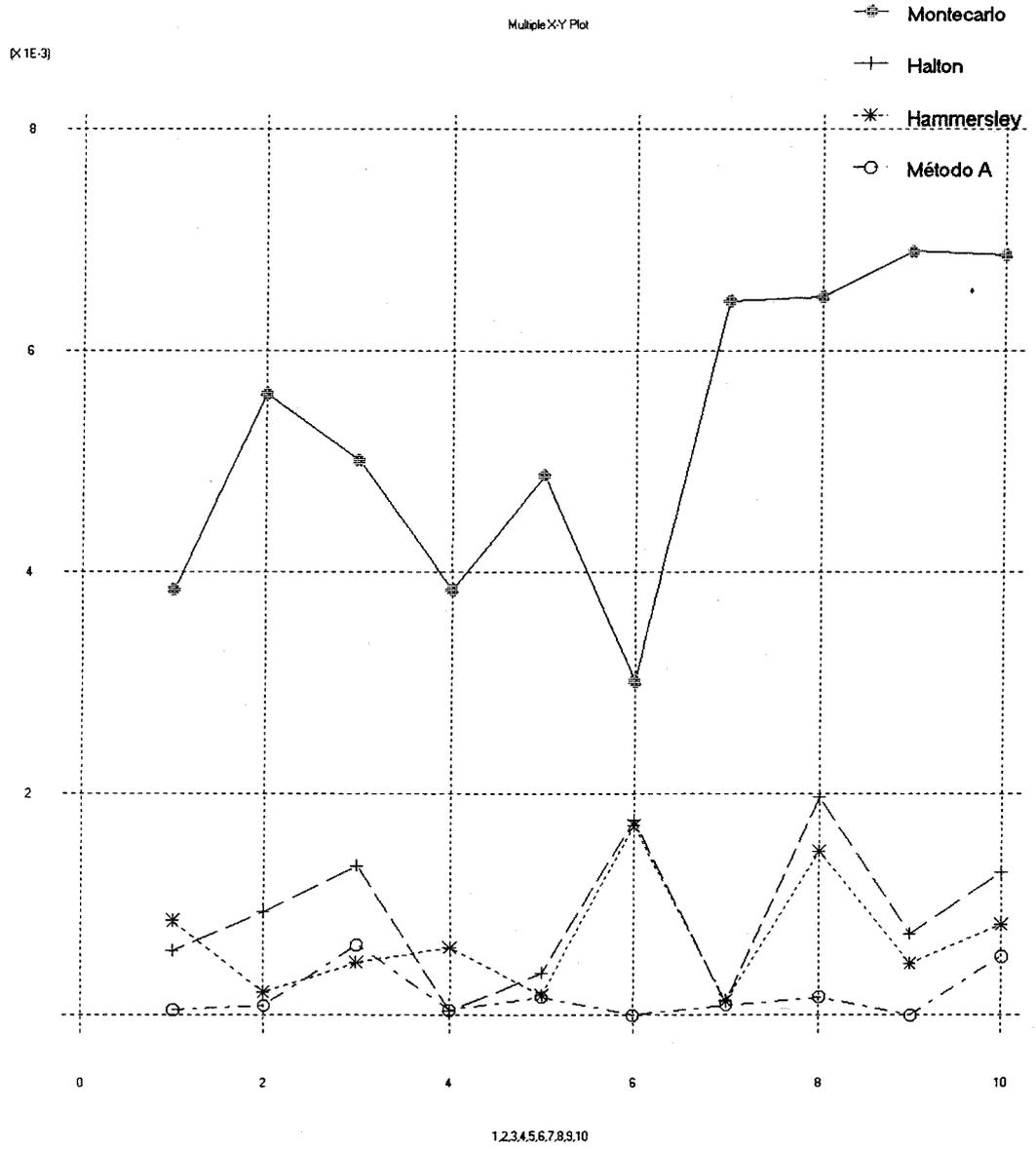


Figura 10.1 Representa en el eje vertical los errores relativos obtenidos para 10 integrales bielectrónicas con funciones de base tipo "s" con los diferentes métodos de generación de los puntos. Las integrales están numeradas de 1 a 10 en el eje horizontal. Número de puntos empleados 10^5

CAPITULO 11

METODO ROUTHAN CON INTEGRACION ANALITICA. FUNCIONES DE BASE "S", "P" Y "D"

11.1. Introducción

En los capítulos 5 y 6 se presentaba un procedimiento para calcular los orbitales y la energía de sistemas de varias partículas por el método Roothaan. En el primero se calculaban las integrales analíticamente, y en el segundo por el método de Montecarlo, pero solo se había tratado el caso de que los orbitales fueran de tipo "s" y únicamente se había aplicado a sistemas bielectrónicos. En este capítulo y el siguiente se sigue un camino paralelo al de los capítulos citados, extendiéndolo a los orbitales "s", "p" y "d" y a sistemas con un número arbitrario de electrones.

Aquí realizamos el cálculo de las integrales analíticamente, usando funciones de base reales. Los resultados que se obtienen se utilizarán en el capítulo 12, donde se usan métodos Montecarlo y Cuasi-Montecarlo, para comprobar la eficiencia de éstos cálculos y establecer las comparaciones con los métodos exactos.

Como se recordará, para aplicar el método Roothaan era necesario manejar la matriz S_{pq} de las integrales de solapamiento, la H_{pq} de integrales monoeléctricas y el conjunto de las integrales bielectrónicas ($pq|rs$). En los párrafos siguientes se muestra como se realizan estas integrales por procedimientos analíticos, en uno de los pocos casos con interés en que esto es posible: las funciones de base de Slater.

11.2 Notación y fórmulas complementarias.

Algunas expresiones que se usan en los siguientes apartados se hallan en el párrafo 11.7, cuando nos refiramos a ellas, lo haremos con el símbolo C.n donde n es el número con el que se señala esta fórmula en el citado párrafo.

Las funciones de base de Slater pueden adoptar las formas siguientes:

$$\begin{aligned}
 X_i &= K_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r} P_{l_i}^0 \\
 X_i &= K_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r} P_{l_i}^{m_i} \cos m_i \varphi \\
 X_i &= K_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r} P_{l_i}^{m_i} \sin m_i \varphi
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

donde P_l^m son las funciones asociadas de Legendre con $\cos\theta$ como variable y K_i es la constante de normalización de la función, que puede descomponerse como producto de las constantes de normalización parciales que correspondan a cada una de las variables.

Con objeto de simplificar en lo posible las expresiones, usaremos en lo que sigue las funciones de Legendre normalizadas con la condición :

$$\int_0^\pi (P_l^m(\cos\theta))^2 \sin\theta \, d\theta = 1
 \tag{2}$$

y las designaremos como L_l^m , siendo:

$$K_i = N_{r_i} N_{\theta_i} N_{\varphi_i}
 \tag{3}$$

$$L_l^m = N_{\theta_i} P_l^m$$

la expresión correspondiente a N_{θ_i} puede verse en C.1.

Denotaremos por N_i a:

$$N_i = N_{r_i} N_{\varphi_i}
 \tag{4}$$

Para abreviar la notación en ocasiones expresamos X_i en la forma:

$$X_i = N_i R_i(r) A_i(\theta, \varphi)
 \tag{5}$$

donde

$N_i = N_{r_i} N_{\varphi_i}$, $R_i = r^{n_i} \exp(-\alpha_i r)$ y A_i puede tomar una de las formas que siguen:

$$A_i(\theta, \varphi) = L_{l_i}^{m_i}, \quad A_i(\theta, \varphi) = L_{l_i}^{m_i} \sin m_i \varphi \quad \text{ó} \quad A_i(\theta, \varphi) = L_{l_i}^{m_i} \cos m_i \varphi
 \tag{6}$$

11.3. Integrales de solapamiento o de recubrimiento.

Son de la forma:

$$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q dv \quad (7)$$

La resolución de estas integrales se hará separando la parte radial de la angular, y sustituyendo esta última por sus correspondientes combinaciones lineales de armónicos esféricos (C.2)

11.3.1. Parte radial

La parte radial toma la forma:

$$IR_s = \int_0^\infty r^{n_p+n_q+2} \exp(-(\alpha_p + \alpha_q)r) dr = \frac{(n_p + n_q + 2)!}{(\alpha_p + \alpha_q)^{n_p+n_q+3}} \quad (8)$$

de donde se deduce, de paso, que las constantes de normalización radiales son:

$$N_r = \left[\frac{(2\alpha_i)^{2n_i+3}}{(2n_i + 2)!} \right]^{1/2} \quad (9)$$

11.3.2. Parte angular

Usando las expresiones C.2 para las partes angulares, obtenemos :

$$IA_s = \int A_p(\theta, \varphi) A_q(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \int (a_p Y_{l_p m_p} + b_p Y_{l_p m_p}^*) (a_q Y_{l_q m_q} + b_q Y_{l_q m_q}^*) d\Omega \quad (10)$$

Realizando el producto y usando posteriormente la expresión (C.3) se llega a que:

$$IA_s = a_p a_q \int (-1)^{m_p} Y_{l_p m_p}^* Y_{l_q m_q} d\Omega + a_p b_q \delta_{l_p l_q} \delta_{m_p m_q} + a_q b_p \delta_{l_p l_q} \delta_{m_q m_p} + b_p b_q \int (-1)^{m_p} Y_{l_p -m_p}^* Y_{l_q m_q} d\Omega \quad (11)$$

de donde se deduce que:

$$\begin{cases} \text{si } l_p = l_q \text{ y } m_p = m_q = 0 \Rightarrow IA_s = a_p a_p = 2\pi \\ \text{si } l_p = l_q \text{ y } m_p = m_q \neq 0 \Rightarrow IA_s = 2a_p b_p = \pi \\ \text{si } l_p \neq l_q \text{ o } m_p \neq m_q \Rightarrow IA_s = 0 \end{cases} \quad (12)$$

Por lo tanto, en el primer caso

$$N_{\phi\alpha} = (2\pi)^{-1/2} \quad (13)$$

y en el segundo:

$$N_{\phi\alpha} = \pi^{-1/2} \quad (14)$$

11.4. Integrales monoeléctricas

Estas integrales adoptan, en el caso de un átomo, la forma siguiente:

$$H_{pq} = \int \chi_p \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{z}{r} \right) \chi_q dV = \int \chi_p \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \chi_q \right) dV + z \int \chi_p \frac{1}{r} \chi_q dV \quad (15)$$

El segundo sumando es una integral de solapamiento, que ya se ha tratado en el párrafo anterior. Sólo resta calcular el primer sumando. La expresión en coordenadas polares del operador ∇^2 puede verse en 3.6 (33). No obstante, cuando se aplica el operador ∇^2 a funciones cuya parte angular sea una combinación lineal de armónicos esféricos, como ocurre en este caso con las funciones de Slater, se cumple que:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \chi_q = \left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] \chi_q \quad (16)$$

siendo l_q el correspondiente al armónico esférico de χ_q . Con ello, realizando las operaciones se obtiene:

$$\int -\frac{1}{2}\chi_p \nabla^2 \chi_q dV - \frac{1}{2}\alpha_2^2 \int \chi_p \chi_q dV + \alpha_2(1+n) \int \frac{\chi_p \chi_q}{r} dV + \left(\frac{l(l+1)}{2} - \frac{n(n+1)}{2} \right) \int \frac{\chi_p \chi_q}{r^2} dV \quad (17)$$

que resulta ser una combinación lineal de integrales de solapamiento

11.5. Integrales bielectrónicas

En este caso se sustituye el factor r_{12}^{-1} por el desarrollo de Neuman (C.4), lo que da lugar a la expresión:

$$(pq|rs) = \iint \chi_p \chi_q \frac{1}{r_{12}} \chi_r \chi_s dV_1 dV_2 = 4\pi N_p N_q N_r N_s \cdot \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} \iint R_p R_q \frac{r_<}{r_>^{l+1}} R_r R_s r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \cdot \sum_{-l}^l \iint A_q A_p Y_{lm}^*(1) d\Omega_1 \iint A_r A_s Y_{lm}(2) d\Omega_2 \quad (18)$$

La primera integral (radial) se designa por IR_B , y la segunda y tercera, que son angulares, por IA_1 y IA_2 .

11.5.1. Parte radial

La integral radial se descompone en dos sumandos con el fin de separar las variables. El primero para $r_2 < r_1$ y el segundo para $r_1 < r_2$

$$IR_B = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_p R_q(1) \frac{r_<}{r_>^{l+1}} R_r R_s(2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 = \int_0^{r_2} \int_0^{r_2} R_p R_q \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} R_r R_s r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 + \int_0^{r_1} \int_0^{r_1} R_p R_q \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} R_r R_s r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \quad (19)$$

tomando $n_{pq} = n_p + n_q$ y $n_{rs} = n_r + n_s$ se obtiene para la primera el valor:

$$IR_1 = \int_0^{\infty} r_1^{n_{pq}-l+1} \exp(-\alpha_{pq} r_1) \int_{r_2=0}^{r_1} r_2^{n_{rs}+l+2} \exp(-\alpha_{rs} r_2) dr_2 dr_1 \quad (20)$$

y para la segunda:

$$IR_2 = \int_0^{\infty} r_1^{n_{pq}+l+2} \exp(-\alpha_{pq} r_1) \int_{r_2=r_1}^{\infty} r_2^{n_{rs}-l+1} \exp(-\alpha_{rs} r_2) dr_2 dr_1 \quad (21)$$

Ambas se resuelven aplicando reiteradamente la expresión C.5. Si llamamos $n_1 = n_p + n_q - l$ y $n_2 = n_r + n_s + l$ se obtiene como fórmula general para cada una de las integrales radiales:

$$IR_1 = \frac{(n_2 + 2)!(n_1 + 1)!}{\alpha_2^{n_2+3} \cdot \alpha_1^{n_1+2}} - \sum_{k=1}^{n_2+3} \frac{(n_2 + 2)!(n_1 + n_2 + 4 - k)!}{(n_2 + 3 - k)! \alpha_2^k (\alpha_1 + \alpha_2)^{n_1+n_2+5+k}} \quad (22)$$

$$IR_2 = \sum_{k=1}^{n_1+2} \frac{(n_1 + 1)!(n_1 + n_2 + 4 - k)!}{\alpha_2^k (\alpha_1 + \alpha_2)^{n_1+n_2+5+k}}$$

11.5.2. Parte angular

La primera parte angular se calcula, expresando A_p y A_q como combinación lineal de armónicos esféricos (C.2) y usando posteriormente la expresión C.3

$$IA_1 = a_p a_q \int Y_{l,m_p} Y_{l,m_q} Y_{l,m}^* d\Omega + a_p b_q \int (-1)^{m_q} Y_{l,m_p} Y_{l,-m_q} Y_{l,m}^* d\Omega + a_q b_p \int (-1)^{m_q} Y_{l,-m_p} Y_{l,m_q} Y_{l,m}^* d\Omega + b_p b_q \int (-1)^{m_p+m_q} Y_{l,-m_p} Y_{l,-m_q} Y_{l,m}^* d\Omega \quad (23)$$

Cada una de estas cuatro integrales se obtienen utilizando las expresiones siguientes (Ref. 31):

$$\iint Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} Y_{lm}^* d\Omega = \left[\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l + 1)} \right]^{1/2} C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m) C(l_1 l_2 l; 000) \cdot \delta_{m, m_1 + m_2} \quad (24)$$

donde $C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m)$ son los coeficientes de Clebs-Gordan, de Wigner (Ref.32), cuya fórmula general es:

$$C(l_1 l_2 l_3; m_1 m_2 m_3) = \delta_{m_1 + m_2, m_3} \Delta(l_1 l_2 l_3) \left[(2l_3 + 1) \frac{(l_1 + l_2 - l_3)!(l_2 + l_3 - l_1)!(l_3 + m_3)!(l_3 - m_3)!}{(l_1 + l_2 + l_3 + 1)!(l_1 - m_1)!(l_1 + m_1)!(l_2 - m_2)!(l_2 + m_2)!} \right]^{1/2} \quad (25)$$

$$\cdot \sum_v \frac{(-1)^{v+l_2+m_2}}{v!} \frac{(l_2 + l_3 + m_1 - v)!(l_1 - m_1 - v)!}{(l_2 + l_3 - l_1 - v)!(l_3 + m_3 - v)!(l_1 - l_2 - m_3 + v)!}$$

donde la función $\Delta(l_1 l_2 l_3)$ vale 0 si l_3 no aparece en la serie $|l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2$, y 1 en caso contrario. La suma en v se extiende a todos los valores enteros, tales que ninguno de los argumentos de los factoriales sea negativo.

Estos coeficientes son nulos si $l > l_1 + l_2$ ó si $l < |l_1 - l_2|$. Esta propiedad permite transformar la suma infinita de la expresión (18), donde l varía desde 0 a infinito, en una suma finita, ya que solo los valores de l que cumpan:

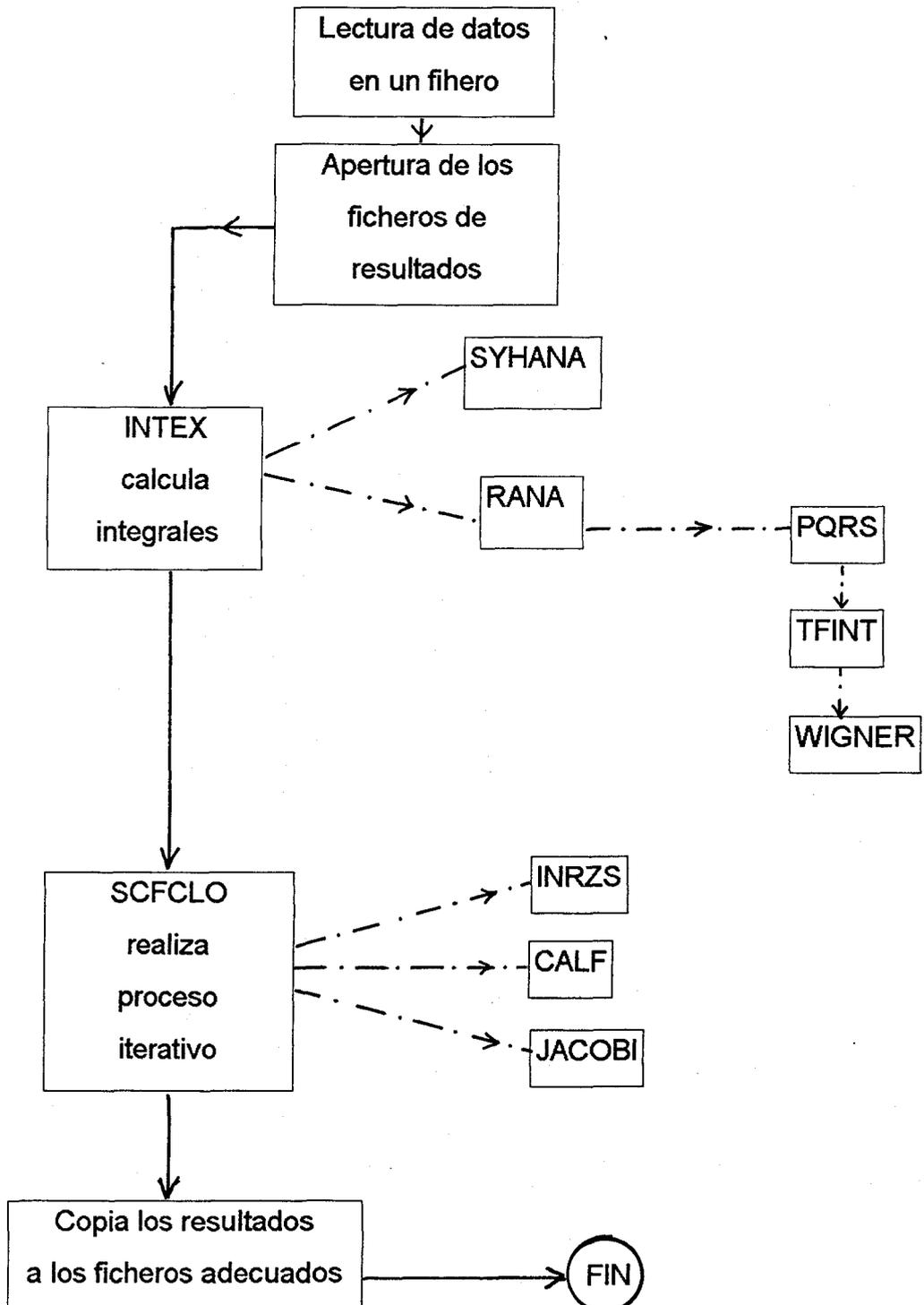
$$\max(l_1 + l_2, l_1 - l_2) < l < \min(|l_1 - l_2|, |l_1 + l_2|)$$

dan lugar a términos no nulos.

La segunda integral angular (I_{A_2}) es, como se aprecia facilmente, similar a la anterior, y se reduce a ésta sin más que transformar Y_{lm} en su armónico conjugado, utilizando nuevamente la expresión C.3

11.6. Algunas notas sobre la programación realizada.

La programación del cálculo de los orbitales con integración analítica se ha organizado en subrutinas, de acuerdo con el esquema siguiente:



Las líneas continuas señalan el flujo del programa principal. Las discontinuas los subprogramas más importantes usados por cada una de estas subrutinas.

11.6.1. Descripción del programa principal

Los datos se leen en un fichero, que puede generarse con un programa especialmente diseñado con este objeto (ATODAT)

Las integrales necesarias son calculadas por la subrutina INTEX que, en este caso, hace los cálculos analíticamente. Cuando las integrales se realicen por Montecarlo, solo hay que sustituir esta sección del programa.

Una vez que las integrales han sido calculadas el subprograma SCFCLO realiza el proceso iterativo (Metodo Roothaan), tal como ha sido descrito en el capítulo 5: INRZS calcula $S^{-1/2}$, CALF la matriz de Fock, y JACOBI diagonaliza $S^{-1/2}F S^{-1/2}$.

La convergencia del proceso iterativo puede ser controlada por el usuario o realizada automáticamente a través de un criterio de convergencia, bien para la energía, bien para los coeficientes. La selección de este criterio, así como de la manera en que va a efectuarse el proceso de convergencia se introduce a través del fichero de datos. Cuando han sido realizadas más de 50 iteraciones sin que se supere el criterio de convergencia, el programa finaliza indicando esta circunstancia. Una vez concluido, el programa vierte los resultados en un fichero. Un modelo de resultados se da al final del capítulo.

11.6.2. Descripción del cálculo de las integrales

El subprograma SYHANA calcula las integrales S, H y las constante de normalización para las funciones de base de tipo (1) en la forma que hemos indicado en 11.4.

El subprograma RANA organiza el cálculo y selecciona las integrales bielectrónicas que han de realizarse, aprovechando las propiedades de

simetría en la forma que se ha descrito en el capítulo 4. Los valores de estas integrales son realmente calculados en la función PQRS. La subrutina RANA, además, multiplica la salida de PQRS por las correspondientes constantes de normalización y almacena los valores de las integrales bielectrónicas en una matriz. Los índices de esta matriz son importantes para reconstruir los subíndices de estas integrales en F_{pq} .

Las integrales angulares se realizan en TFINT de acuerdo con la expresión (23). Los coeficientes de Celbsch-Gordan se calculan con la función WIGNER, que los evalúa mediante la expresión (25), debida a Wigner.

PQRS empieza por calcular la integral radial y obtiene el resultado total, sin normalizar, multiplicando el valor de esta integral por el obtenido en TFINT. Las constantes de normalización, tal como ya se ha indicado, se tienen en cuenta en RANA.

11.7 Expresiones complementarias

C.1 Constante de normalización de los polinomios de Legendre:

$$N_l = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2}$$

C.2 Expresión de las partes angulares como combinación lineal de armónicos esféricos:

$$\begin{aligned} L_{l,0} \cdot 1 &= \sqrt{2\pi} Y_{l,0} \\ L_{l,m} \cdot \text{sen } m\varphi &= -i\sqrt{\frac{\pi}{2}} Y_{l,m} + i\sqrt{\frac{\pi}{2}} Y_{l,m}^* \\ L_{l,m} \cdot \text{cos } m\varphi &= \sqrt{\frac{\pi}{2}} Y_{l,m} + \sqrt{\frac{\pi}{2}} Y_{l,m}^* \end{aligned}$$

C.3 Propiedad de los armónicos esféricos:

$$Y_{l,m}^* = (-1)^m Y_{l,-m}$$

C.4 Desarrollo de $r_{12}^{-1/2}$:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}^*(1) Y_{l,m}(2)$$

Donde $r_{<} = \min(r_1, r_2)$ y $r_{>} = \max(r_1, r_2)$

C.5 Integral indefinida:

$$\int x^n e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a} \left(x^n - \frac{nx^{n-1}}{a} + \frac{n(n-1)x^{n-2}}{a^2} - \dots - \frac{(-1)^n n!}{a^n} \right) \quad \text{si } n \in \mathbb{Z}^+$$

C.6 Integral definida:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

11.8 Resultados del programa

Cuando nuestro programa se ha aplicado a todos los átomos con $Z \leq 36$ y estado fundamental de tipo 1S se han encontrado como puede verse en la tabla 11.1 resultados perfectamente concordantes con los de Clementi y Roetti (Ref. 33). Nuestro programa no realiza cálculos para estados que no tengan los electrones apareados, aunque sería fácil de modificar para incluir esta posibilidad, ya que el cálculo de las integrales, objetivo de nuestro trabajo, es idéntico, tanto si los electrones están apareados como si no lo están.

Tabla 11.1 Valores de la Energía total de diversos átomos comparados con los de Clementi y Roetti		
	SZ = Base simple-Z,	DZ = Base doble-Z
Tipo de cálculo	E(Clementi y Roetti)	E (Nuestro programa)
He (SZ)	-2.847656	-2.847656
He (DZ)	-2.861673	-2.861670
Be (SZ)	-14.556740	-14.556740
Be (DZ)	-14.572369	-14.572369
Ne (SZ)	-127.81218	-127.81218
Ne (DZ)	-1128.53511	-1128.535106
Mg (SZ)	-198.85779	-198.857787
Mg (Dz)	-199.60701	-199.607005
Ar (SZ)	-525.76525	-525.765254
Ar (DZ)	-526.81511	-526.815106
Ca (SZ)	-675.63390	-675.633896
Zn (SZ)	-1771.1509	-1771.150808
Zn (SZ)	-2.774.5197	-2.774.519622

A continuación se incluye un ejemplo de los resultados suministrados por nuestro programa para el caso del átomo de Magnesio ($Z=12$) tratado con base DZ (funciones de base $1s, 1s^2, 2s, 2s', 2p_x, 2p_x', 2p_y, 2p_y', 2p_z, 2p_z', 3s, 3s'$).

NOMBRE DEL FICHERO DE DATOS: mg2.dat

CARGA NUCLEAR= 12.00

NUMERO DE FUNCIONES DE BASE= 12

EXPONENTES DE LAS FUNCIONES DE BASE:

13.333600	10.064200	4.4051000	2.9954000	6.2323000
6.2323000	6.2323000	3.0507000	3.0507000	3.0507000
1.4723000	.89170000			

POTENCIAS DE R EN LAS F. DE BASE:

0	0	1	1	1	1	1	1	1	1
2	2								

FACTORES ANGULARES DE LAS F. DE BASE:

0	0	0	0	1	2	3	1	2	3
0	0								

NUMEROS DE OCUPACION:

2	2	2	2	2	0	0	0	0	0
0	0								

MATRIZ DE SOLAPAMIENTO

1.00000	.970856	.277507	.147357	.000000	.000000
.000000	.000000	.000000			
.000000	.536308E-02	.113256E-02			
.970856	1.00000	.411073	.236177	.000000	.000000
.000000	.000000	.000000			
.000000	.122452E-01	.274078E-02			
.277507	.411073	1.00000	.911740	.000000	.000000
.000000	.000000	.000000			
.000000	.223540	.721378E-01			
.147357	.236177	.911740	1.00000	.000000	.000000
.000000	.000000	.000000			
.000000	.441783	.176091			
.000000	.000000	.000000	.000000	1.00000	.000000
.000000	.731691	.000000			
.000000	.000000	.000000			
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	1.00000
.000000	.000000	.000000			
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	.000000
1.00000	.000000	.000000			
.731691	.000000	.000000			
.000000	.000000	.000000	.000000	.731691	.000000
.000000	1.00000	.000000			
.000000	.000000	.000000			
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	.731691
.000000	.000000	1.00000			
.000000	.000000	.000000			
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	.000000
.731691	.000000	.000000			
1.00000	.000000	.000000			
.536308E-02	.122452E-01	.223540	.441783	.000000	.000000
.000000	.000000	.000000			
.000000	1.00000	.804323			
.113256E-02	.274078E-02	.721378E-01	.176091	.000000	.000000
.000000	.000000	.000000			
.000000	.804323	1.00000			

MATRIZ DE INTEGRALES MONOELECTRONICAS

-71.1108	-71.1548	-22.4800	-12.0293	.000000	.000000
----------	----------	----------	----------	---------	---------

.000000	-.450263	-.953043E-01			
-71.1548	-70.1263	-24.6564	-13.9512	.000000	.000000
.000000	.000000	.000000			
.000000	-.688512	-.153336			
-22.4800	-24.6564	-23.1964	-18.3879	.000000	.000000
.000000	.000000	.000000			
.000000	-3.39315	-1.04487			
-12.0293	-13.9512	-18.3879	-16.4770	.000000	.000000
.000000	.000000	.000000			
.000000	-4.79498	-1.74566			
.000000	.000000	.000000	.000000	-17.9730	.000000
.000000	-13.4211	.000000			
.000000	.000000	.000000			
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	-17.9730
.000000	.000000	-13.4211			
.000000	.000000	.000000			
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	.000000
17.9730	.000000	.000000			
-13.4211	.000000	.000000			
.000000	.000000	.000000	.000000	-13.4211	.000000
.000000	-13.6508	.000000			
.000000	.000000	.000000			
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	-13.4211
.000000	.000000	-13.6508			
.000000	.000000	.000000			
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	.000000
13.4211	.000000	.000000			
-13.6508	.000000	.000000			
-.450263	-.688512	-3.39315	-4.79498	.000000	.000000
.000000	.000000	.000000			
.000000	-5.67243	-3.72436			
-.953043E-01	-.153336	-1.04487	-1.74566	.000000	.000000
.000000	.000000	.000000			
.000000	-3.72436	-3.48729			

CTES DE NORMALIZACION RADIALES

97.375820	63.855584	47.028248	17.931079	111.96705
111.96705	111.96705	18.770166	18.770166	18.770166
1.6327731	.28229580			

EJEMPLOS DE INTEGRALES BIELECTRONICAS

1 1 1 1 = 8.3335000	2 2 1 1 = 7.1410562	2 2 2 2 = 6.2901250
3 3 1 1 = 2.1815809	3 3 2 2 = 2.1573063	3 3 3 3 = 1.6002902
4 4 1 1 = 1.4932344	4 4 2 2 = 1.4871664	4 4 3 3 = 1.2721183
4 4 4 4 = 1.0881727	5 5 1 1 = 3.0403506	5 5 2 2 = 2.9671664
5 5 3 3 = 1.8476140	5 5 4 4 = 1.3838346	5 5 5 5 = 2.4393612
6 6 1 1 = 3.0403506	6 6 2 2 = 2.9671664	6 6 3 3 = 1.8476140
6 6 4 4 = 1.3838346	6 6 5 5 = 2.1764360	6 6 6 6 = 2.4393612
7 7 1 1 = 3.0403506	7 7 2 2 = 2.9671664	7 7 3 3 = 1.8476140
7 7 4 4 = 1.3838346	7 7 5 5 = 2.1764360	7 7 6 6 = 2.1764360
7 7 7 7 = 2.4393612	8 8 1 1 = 1.5205326	8 8 2 2 = 1.5140300
8 8 3 3 = 1.2880960	8 8 4 4 = 1.0980791	8 8 5 5 = 1.4885844
8 8 6 6 = 1.3627710	8 8 7 7 = 1.3627710	8 8 8 8 = 1.1940630
9 9 1 1 = 1.5205326	9 9 2 2 = 1.5140300	9 9 3 3 = 1.2880960
9 9 4 4 = 1.0980791	9 9 5 5 = 1.3627710	9 9 6 6 = 1.4885844
9 9 7 7 = 1.3627710	9 9 8 8 = 1.0653616	9 9 9 9 = 1.1940630
010 1 1 = 1.5205326	1010 2 2 = 1.5140300	1010 3 3 = 1.2880960
010 4 4 = 1.0980791	1010 5 5 = 1.3627710	1010 6 6 = 1.3627710
010 7 7 = 1.4885844	1010 8 8 = 1.0653616	1010 9 9 = 1.0653616
0101010 = 1.1940630	1111 1 1 = .4907649	1111 2 2 = .4907590
111 3 3 = .4888063	1111 4 4 = .4826229	1111 5 5 = .4903145
111 6 6 = .4903145	1111 7 7 = .4903145	1111 8 8 = .4831138
111 9 9 = .4831138	11111010 = .4831138	11111111 = .3800566
212 1 1 = .2972333	1212 2 2 = .2972330	1212 3 3 = .2970976
212 4 4 = .2964922	1212 5 5 = .2972078	1212 6 6 = .2972078

12121010 = .2965466 12121111 = .2744929 12121212 = .2301817

TIEMPO EMPLEADO EN LAS INTEGRACIONES: 0 HORAS 1 MIN. 20.96 SEG.

RESUMEN DEL PROCESO AUTOCONSISTENTE:

ITER. 1 ENERGIA = -177.6131806
ITER. 2 ENERGIA = -191.8304194
ITER. 3 ENERGIA = -198.4498480
ITER. 4 ENERGIA = -199.5274536
ITER. 5 ENERGIA = -199.6016105
ITER. 6 ENERGIA = -199.6066372
ITER. 7 ENERGIA = -199.6069800
ITER. 8 ENERGIA = -199.6070033
ITER. 9 ENERGIA = -199.6070049
ITER.10 ENERGIA = -199.6070050

TIEMPO DE CALCULO SCF: 2 MIN. 48.13 SEG.

ENERGIA TOTAL = -199.607005 CONVERGENCIA = 1.08E-07

COEFICIENTES DE LOS ORBITALES OCUPADOS :

ORBITAL 1, ENERGIA = -49.024012 U.A.
.47072977 .53733313 -.45212927E-02 .44500892E-02 .00000000
.14564477E-17 .00000000 .00000000 -.14564477E-17 .00000000
-.11320420E-02 .55655763E-03

ORBITAL 2, ENERGIA = -3.764198 U.A.
.14774912E-01 -.33831539 .69170532 .40180414 .00000000
-.66199188E-17 .00000000 .00000000 .66199188E-17 .00000000
-.43491783E-02 .14722263E-02

ORBITAL 3, ENERGIA = -2.278334 U.A.
.00000000 .00000000 .00000000 .00000000 .31237272
.00000000 .00000000 .74850826 .00000000 .00000000
.00000000 .00000000

ORBITAL 4, ENERGIA = -2.278334 U.A.
.00000000 .00000000 .00000000 .00000000 .00000000
.00000000 .31237271 .00000000 .00000000 .74850827
.00000000 .00000000

ORBITAL 5, ENERGIA = -2.278334 U.A.
.23822690E-16 -.26896529E-16 .16431639E-16 -.13944282E-16 .00000000
.31237271 .00000000 .00000000 .74850827 .00000000
.48000279E-17 -.25761224E-17

ORBITAL 6, ENERGIA = -.252319 U.A.
-.52119097E-02 .68420573E-01 -.13228201 -.11271934 .00000000
.83778515E-18 .00000000 .00000000 -.83778515E-18 .00000000
.47247131 .61001783

CAPITULO 12

MÉTODO MONTECARLO Y CUASIMONTECARLO . FUNCIONES DE BASE "S", "P" Y "D"

12.1. Introducción.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos cuando se aplica el método Roothaan con integración Montecarlo y Cuasimontecarlo usando funciones de base de tipo "s", "p" y "d". Esto se ha conseguido sustituyendo en el programa comentado en el capítulo precedente las subrutinas que efectúan las integrales analíticamente por las que las realizan por los métodos Montecarlo y Cuasimontecarlo. Comparamos los resultados que se obtienen por ambos metodos, empleando distintas maneras de generar los puntos empleados para evaluar la función. En todos los casos se ha mantenido la función de peso descrita por la expresión (32) del capítulo 3.

A continuación se presentan los valores obtenidos para una selección de integrales que pueden considerarse representativas y en el siguiente apartado los de la energía para algunos átomos, que se han elegido como "banco de pruebas" de estas metodologías.

12.2. Resultados obtenidos sobre integrales.

A modo de ejemplo, mostramos los resultados obtenidos cuando se evalúan las integrales de solapamiento $\langle p | q \rangle$, de energía $\langle p | \hat{h} | q \rangle$, y de repulsión $(pq | rs)$ cuyas expresiones se dan a continuación:

Las funciones de base elegidas para la comparación son:

$$X_1 = N_1 r e^{-2r} \text{sen} \theta \cos \varphi \quad (2P_x) \quad (1)$$

$$X_2 = N_2 r^2 e^{-3r} \text{sen} \theta \cos \varphi \quad (3P_x) \quad (2)$$

$$X_3 = N_3 r^3 e^{-4r} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (4D_z^2) \quad (3)$$

Las constantes de normalización se evalúan por el propio cálculo Montecarlo, obteniéndose de la condición:

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi X_1^2 d\theta d\varphi dr = 1 \quad (4)$$

Las integrales cuyos valores se comparan en las tablas 12.1, 12.2, 12.3 son respectivamente:

$$\langle 1|2 \rangle = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi N_1 N_2 r^5 e^{-5r} \sin^3 \theta \cos^2 \varphi d\theta d\varphi dr \quad (5)$$

$$\left\langle 3 \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{2}{r} \right| 3 \right\rangle = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi N_3^2 r^8 e^{-8r} \left(-8 + \frac{18}{r} - \frac{3}{r^2} \right) (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta \varphi d\theta d\varphi dr \quad (6)$$

$$(33|22) = \frac{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi N_3^2 N_2^2 r_1^8 r_2^6 e^{-8r_1} e^{-6r_2} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) \sin \theta_1 \sin^3 \theta_2 \cos^2 \varphi \cdot d\varphi_1 dr_1 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_2 dr_2}{\left[r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 (\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 + \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 + \cos \theta_1 + \cos \theta_2) \right]^{1/2}} \quad (7)$$

Los valores exactos de estas integrales han sido obtenidos por los procedimientos analíticos descritos en el capítulo 11. Las dos primeras tienen las tres variables separadas, por lo que se podrían integrar con respecto a cada una de las variables. En este caso, incluso pueden integrarse exactamente, dado que la base empleada lo permite. Sin embargo, este es un caso muy especial, y no podría hacerse lo mismo con funciones de base cualesquiera. Para integrales con varios centros, ni siquiera suele ser posible separar las variables.

En las tablas 12.1 y 12.2 que corresponden a las integrales monoeléctricas $\langle p|q \rangle$ y $\langle p|\hat{h}|q \rangle$, se observa que se obtienen *muy bien* con un número moderado de puntos a condición de sustituir la integración Montecarlo ordinaria por cualquiera de las Cuasimontecarlo. Los resultados con las integrales bielectrónicas (Tabla 12.3) no son tan espectaculares pues hay que usar del orden de 10^6 puntos para obtener cuatro cifras significativas. Este resultado es, no obstante, *muy bueno* si se compara con el Montecarlo ordinario que suministra *solo dos* cifras significativas. Este hecho se traduce en que para obtener una

precisión comparable a la de los métodos Cuasimontecarlo se precisaría del orden de 10^{10} puntos lo que implicaría multiplicar por diez mil el tiempo de cálculo. Para realizar los cálculos de las funciones de onda se han de evaluar a veces miles de integrales, por lo que sería, hoy por hoy, imposible llegar a la precisión que hemos alcanzado para los orbitales y energía con los métodos Cuasimontecarlo usando un Montecarlo simple.

Tabla 12.1

Integral de solapamiento $\langle 1 2 \rangle$		valor exacto: .98916492		
Método A: Números pseudoaleatorios				
Método B: Sucesión de Halton				
Método C: Sucesión de Hammersley				
Método D: Sucesión con parámetros las raíces de los primeros números primos				
N. de puntos	A	B	C	D
1000	.862416	.989271	.989142	.989161
5000	.966341	.989191	.989166	.989155
25000	1.00013	.989171	.989165	.989163
125000	.986955	.989166	.989165	.989164
625000	.989267	.989165	.989165	.989165
3125000	.989216	.989165	.989165	.981965

Tabla 12.2

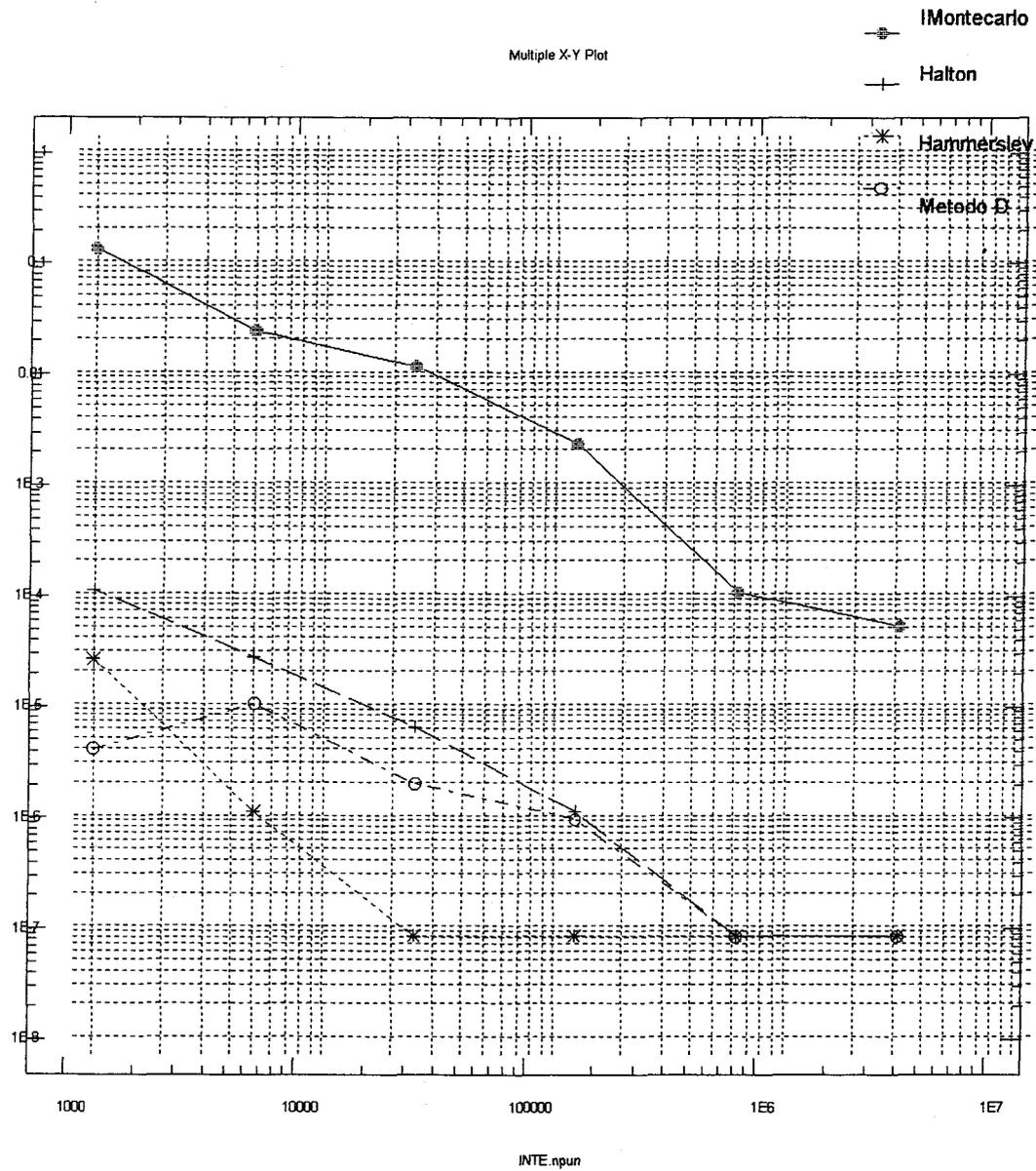
Integral monoeléctrica $\langle 3 h 3 \rangle$		valor exacto: 2.5714286		
Método A: Números pseudoaleatorios				
Método B: Sucesión de Halton				
Método C: Sucesión de Hammersley				
Método D: Sucesión con parámetros las raíces de los primeros números primos				
Nº puntos	A	B	C	D
1000	2.48827	2.57754	2.57199	2.56734
5000	2.52538	2.57136	2.57146	2.56911
25000	2.71413	2.57112	2.57143	2.57125
125000	2.56658	2.57155	2.57143	2.57141
625000	2.56152	2.57143	2.57143	2.57142
3125000	2.5734	2.57143	2.57143	2,57143

Tabla 12.3

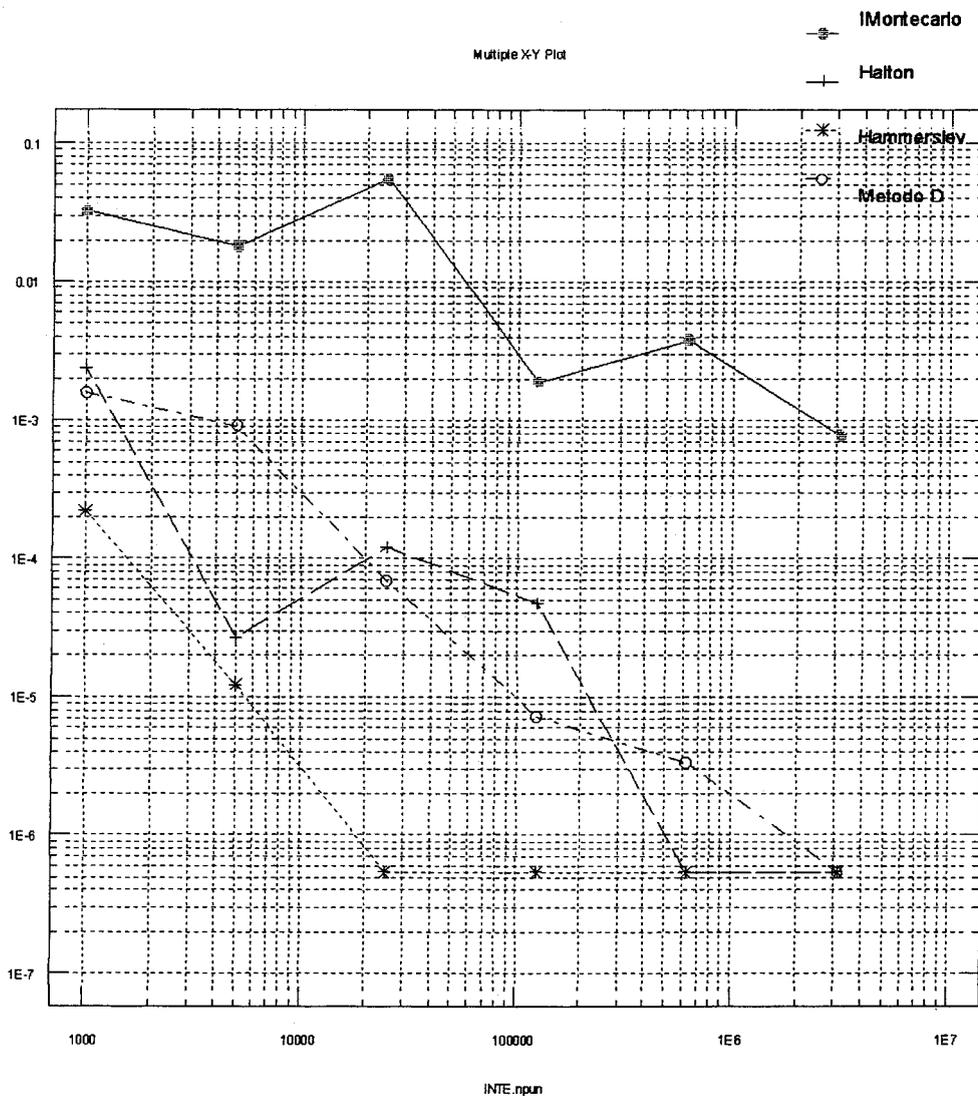
Integral de Repulsión (22 33)		valor exacto: .7640030		
Método A: Números pseudoaleatorios				
Método B: Sucesión de Halton				
Método C: Sucesión de Hammersley				
Método D: Sucesión con parámetros las raíces de los primeros números primos				
Núm. puntos	A	B	C	D
1000	.7211	.7184	.7586	.7137
5000	.7420	.7512	.7630	.7842
25000	.7661	.7597	.7726	.7595
125000	.7698	.7614	7605	7627
625000	.7612	.7634	.7638	.7634
3.125000	.7675	.7639	.7642	.7639

Con objeto de tener una visión más clara de la comparación de los métodos que ya hemos comentado, se incluyen las gráficas 12.1, 12.2, 12.3 que representan, en escala logarítmica, los errores relativos obtenidos con los diferentes métodos frente al número de puntos empleados.

En el caso de las integrales monoelectrónicas (3 variables) se aprecia la mejoría en la precisión a partir de 1000 puntos, en cambio en el caso de las bielectrónicas (6 variables) se requiere un mayor número de puntos para apreciar esta diferencia. Esto es normal, ya que el método Montecarlo no es sensible al número de dimensiones, y además mantiene constante la razón de convergencia. Sin embargo los métodos Cuasimontecarlo son sensibles al efecto de dimensionalidad, pero acentúan la razón de convergencia con el número de puntos. El método Montecarlo sería el más recomendable si el número de dimensiones es muy grande. En el caso de 6 dimensiones suele recomendarse los métodos Cuasi-montecarlo y a partir de 9 o 10 dimensiones los de Montecarlo.

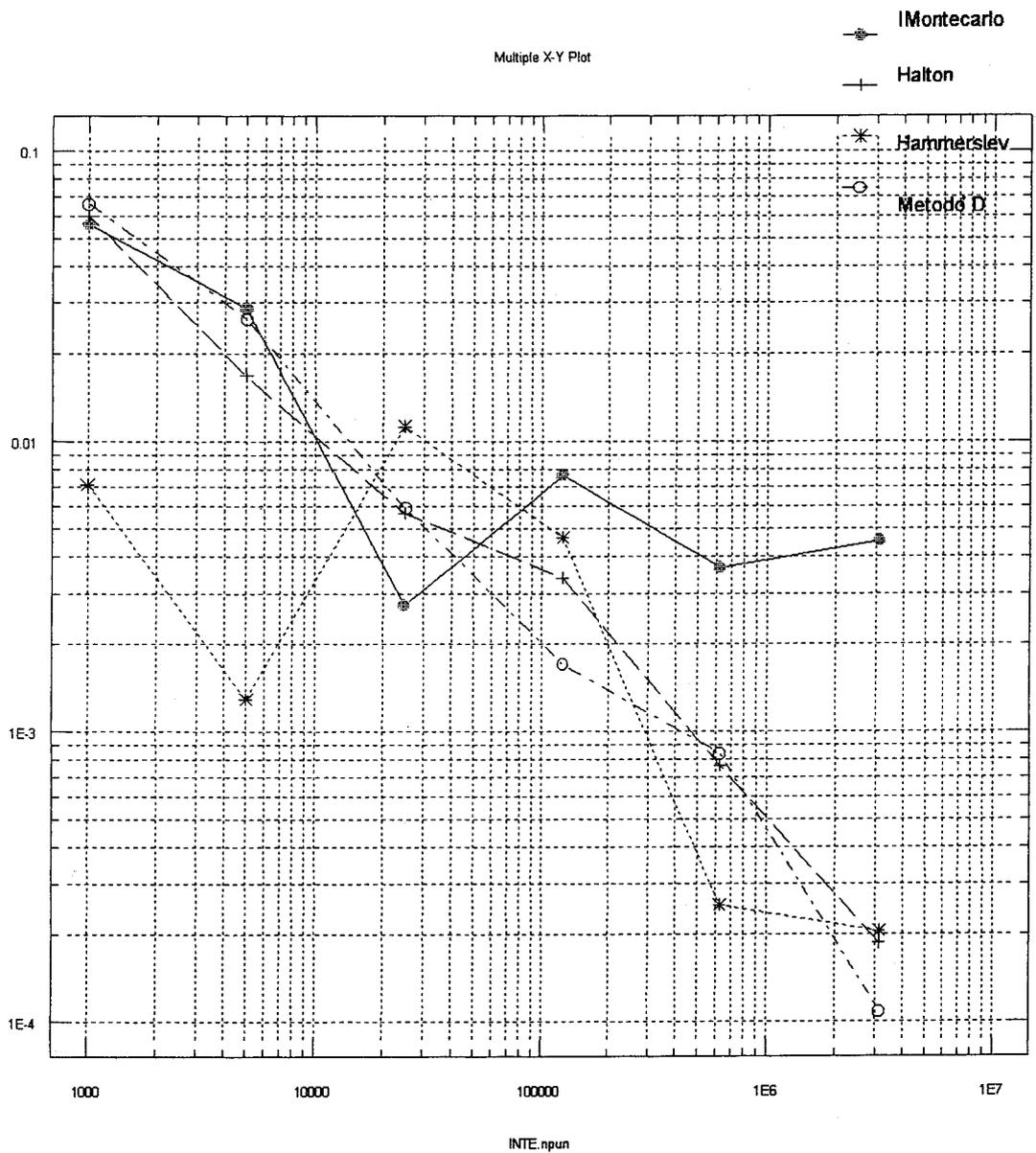


Gráfica 12.1 Errores relativos de la integral de solapamiento $\langle 1|2 \rangle$ frente al número de puntos. Obtenidos con los métodos Montecarlo, Halton, Hammersley y Método D (Sucesión con parámetros las raíces de los primeros números primos)
 valor exacto de la integral: .98916492



Gráfica 12.2 Errores relativos de la integral Integral monoeléctronica $\langle 3 | \hat{h} | 3 \rangle$ frente al número de puntos. Obtenidos con los métodos Montecarlo, Halton, Hammersley y Método D (Sucesión con parámetros las raíces de los primeros números primos)
 valor exacto de la integral: 2.5714286

Integral III



Gráfica 12.3 Errores relativos de la integral de Repulsión (22|33) frente al número de puntos. Obtenidos con los métodos Montecarlo, Halton, Hammersley y Método D (Sucesión con parámetros las raices de los primeros números primos)
 valor exacto de la integral: .764003

Tabla 12.5

Integral $\langle 3|h|3 \rangle$

Valor exacto 2.5614289

N.de puntos	Error requerido	Resultado	Error con Cuasimontecarlo
1000	0.1	No converge	$1 \cdot 10^{-2}$
5000	0.1	2.57155 con error $4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Tabla 12.6

Integral (33|22)

Valor exacto 0.764003

N de puntos	Error requerido	Resultado	Error con Cuasimontecarlo
5000	0.1	No converge	$5 \cdot 10^{-2}$
25000	0.1	No converge	$1.6 \cdot 10^{-2}$
125000	0.1	No converge	$5 \cdot 10^{-3}$
625000	0.1	0.769173 con error $6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
625000	0.001	No converge	$1 \cdot 10^{-3}$
3125000	.0001	No converge	$1 \cdot 10^{-4}$
15625000	0.001	No converge	---

Como puede verse se obtienen resultados aceptables a partir de 5000 puntos para el caso de las integrales tridimensionales, aunque no es capaz de dar ningun resultado para menos puntos, en cambio por Cuasi-montecarlo hemos obtenido buenos valores en la primera integral y con error 0.01 para la segunda con solo 1000 puntos. Pero donde la diferencia es espectacular es en el caso de la tercera integral (de seis dimensiones) donde no hemos conseguido resultados decentes ni siquiera con más de 15 millones de puntos. En cambio el método Cuasi-montecarlo da errores del orden 1 diezmilesima para 3 millones de puntos.

La subrutina DQAND es, por consiguiente, totalmente inadecuada para nuestros cálculos, no solo porque requiere muchísimos puntos, sino porque falla

demasiadas veces incluso con una gran cantidad de ellos . Hay que tener en cuenta que algunos átomos , y no digamos moléculas, requieren la evaluación de muchos miles de integrales, y que bastaría que una sola no convergiera para hacer fracasar todo el cálculo.

12.4. Resultados obtenidos para la energía de varios átomos.

La comparación de los resultados obtenidos para integrales concretas con los valores exactos, aunque importante, no es suficiente para comprobar la utilidad de la integración cuasi-montecarlo en el ámbito de la Química Teórica. Las integrales forman parte de un proceso de cálculo complicado en el que no solo importa controlar el error de cada integral, sino también la forma en que se compensan -o no se compensan- tales errores cuando se combinan miles de integrales en la determinación de una función de onda. La prueba clave de la utilidad de un método de integración aproximado es realizar con él el cálculo efectivo de funciones de onda atómicas y moleculares. Esto es lo que se presenta en este capítulo para el caso atómico (tabla 12.7), y en el siguiente para las funciones de onda moleculares.

Las siguientes tablas dan los resultados obtenidos para las energías con diferentes átomos y funciones de base:

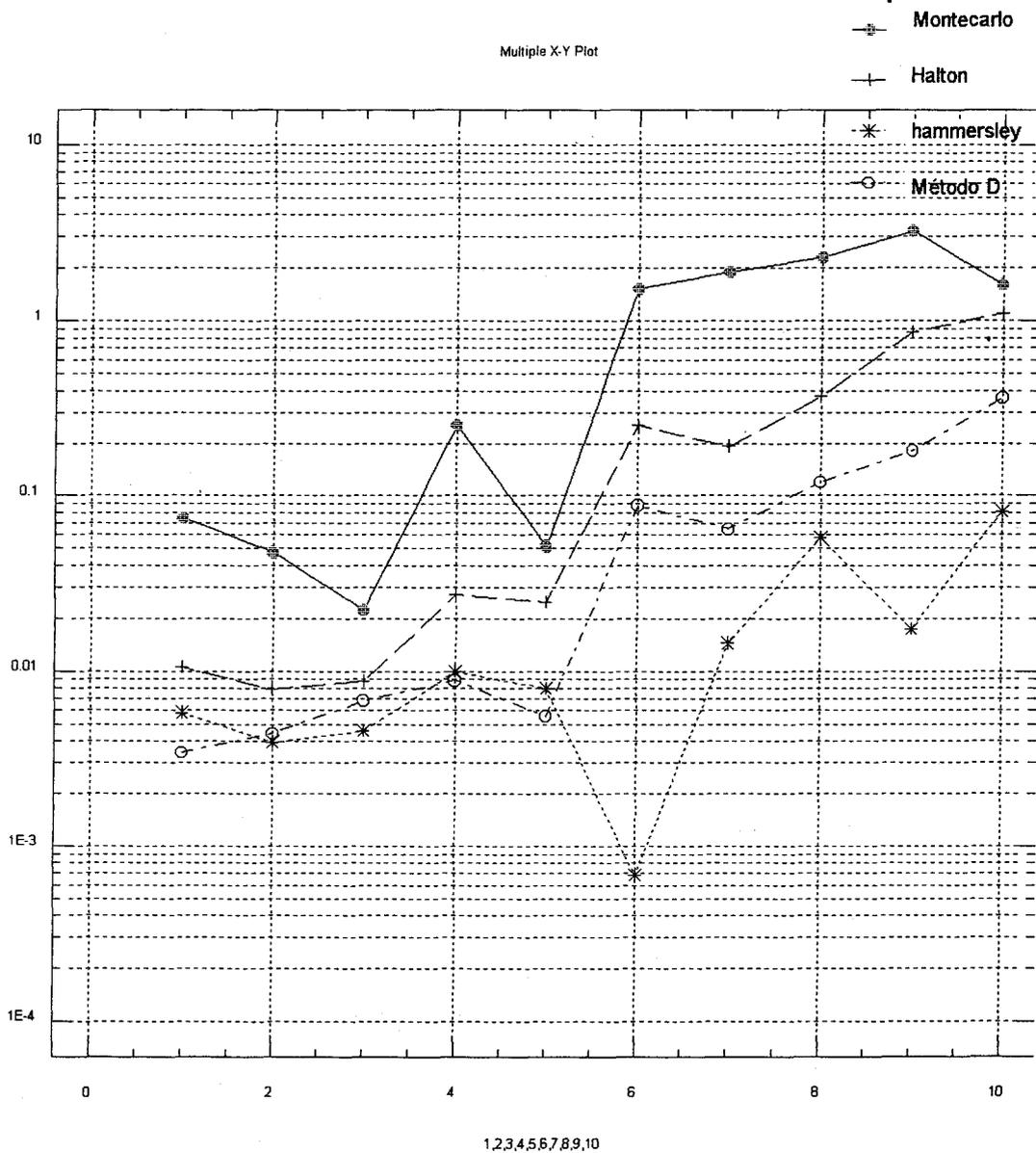
Tabla 12.7

Comparación de energías obtenidas con los distintos métodos					
En la primera columna se especifica el átomo, el nº de funciones de base utilizadas para cada uno y el valor analítico de la energía cambiada de signo					
Analítico	Nº de puntos	Montecarlo	Halton	Hammersey	Haselgrove
He (1) 2.8477	1000	2.9491	2.8801	2.8359	2.7694
	10000	2.8250	2.8565	2.8427	2.8505
	100000	2.8335	2.8491	2.8474	2.8490
	1000000	2.8458	2.8482	2.8477	2.8479
He (2) 2.8616	1000	2.90233	2.8960	2.8556	2.7946
	10000	2.8142	2.8693	2.8577	2.8661
	100000	2.8476	2.8629	2.8620	2.8627
	1000000	2.8573	2.8620	2.8617	2.8618
he5 (5) 2.8616	1000	No converge	2.8959	2.8467	No converge
	10000	2.8840	2.8704	2.8570	2.8665
	100000	No converge	2.8629	2.8627	2.8629
	1000000	2.8590	2.8622	2.8617	2.8617
Be1(2) 14.5567	1000	15.0984	14.6622	14.5161	14.3330
	10000	14.3025	14.5839	14.5468	14.5656
	100000	14.5410	14.5626	14.5563	14.5605
	1000000	14.5498	14.5582	14.5569	14.5576
Be (4) 14.5723	1000	14.7670	14.6753	14.5642	14.4470
	10000	14.6237	14.5972	14.5643	14.5780
	100000	14.5468	14.5772	14.5723	14.5763
	1000000	14.5639	14.5730	14.5722	14.5731
Ne(5) 127.8121	1000	126.4545	128.6601	127.2022	126.0585
	10000	126.2802	128.0675	127.8115	127.9005
	100000	129.0706	127.8747	127.7943	127.8493
	1000000	127.7660	127.8241	127.8139	127.8227

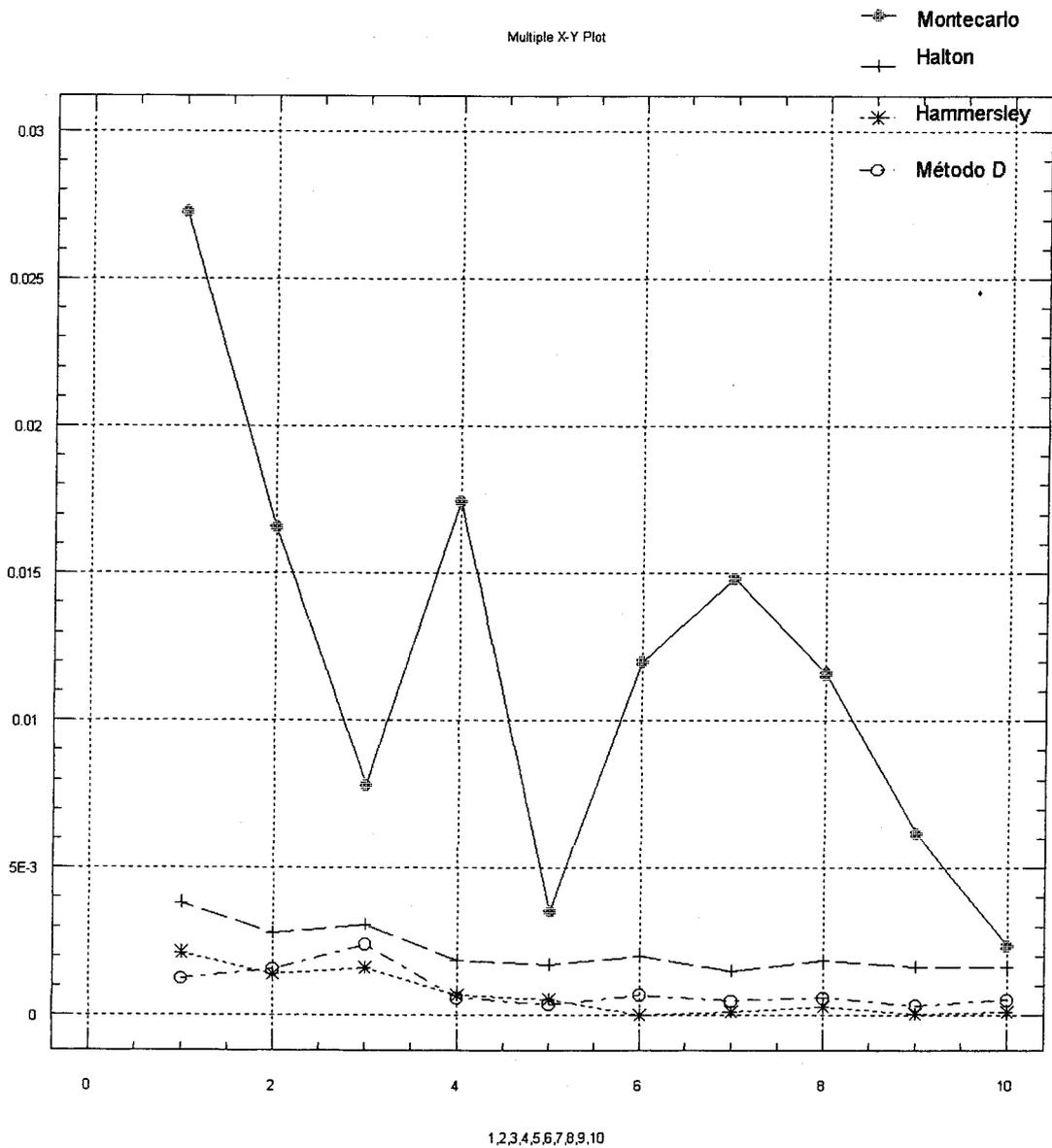
Tabla 12.7 (continuación)

Analítico	Nº de puntos	Montecarlo	Halton	Hammersley	Haselgrove
Ne(10) 128.5351	1000	No converge	129.3523	128.4154	126.8090
	10000	130.4399	128.7272	128.5206	128.5999
	100000	128.2354	128.5649	128.5380	128.5654
	1000000	128.2354	128.5434	128.5332	128.5392
Mg (6) 198.8577	1000	202.0786	200.0749	198.3187	196.5108
	10000	196.5535	199.2287	198.7997	198.9780
	100000	198.0960	198.9271	198.8639	198.9161
	1000000	198.7921	198.8719	198.8709	198.9181
Ar (9) 525.7652	1000	514.0360	528.6926	524.7989	519.6746
	10000	522.5134	526.6279	525.7479	525.9468
	100000	524.4065	525.8069	525.8469	525.8859
	1000000	525.6289	525.8218	525.7766	525.7900
Ca (10) 675.6339	1000	659.9889	679.2291	674.0720	668.6171
	10000	674.0350	676.7409	675.7149	675.9969
	100000	674.0259	675.7212	675.7630	675.8128
	1000000	675.4765	675.7239	675.6675	675.6573

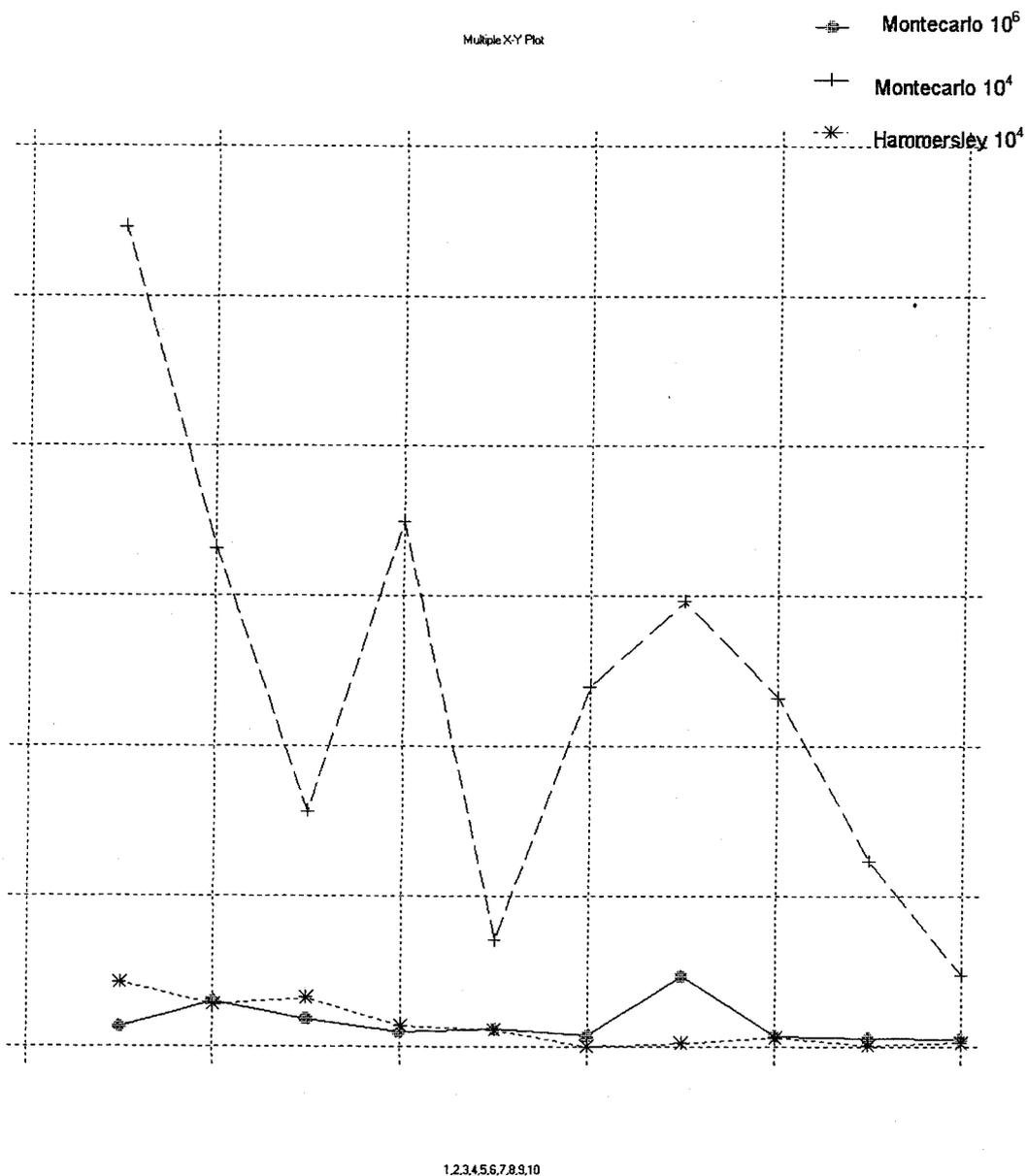
Con objeto de tener una visión de conjunto de los valores recogidos en la tabla anterior, hemos representado esta información en las gráficas siguientes (12.4, 12.5, 12.6). En ellas se comparan los errores obtenidos con los diferentes métodos. La gráfica 12.4 representa los errores absolutos reales cometidos para la energía de los átomos de la tabla 12.7 por cada uno de los métodos tratados (la escala es logarítmica). En la gráfica 12.4 se representan los errores relativos. En ambos casos el número de puntos considerado es 10^4 . Se observa que el método Montecarlo da en todos los casos mucho más error que cualquiera de los métodos Cuasimontecarlo. Con 10^4 puntos se suele ganar una cifra significativa. En la gráfica 12.6 se representan los errores relativos obtenidos con Montecarlo para 10^4 puntos y 10^6 puntos junto con el de Hammersley correspondiente a 10^4 puntos. La precisión alcanzada por el método de Hammersley con 10^4 puntos es similar a la alcanzada por el de Montecarlo con 10^6 puntos lo que nos indica que el método de Hammersley es unas 100 veces más eficiente. La razón de convergencia del método Montecarlo es constante, mientras que los Cuasimontecarlo aceleran su convergencia cuando aumenta el número de puntos. Esto quiere decir que serán cada vez más eficientes en relación con el Montecarlo si se incrementa el número de puntos. El método de Halton suele dar errores mayores que los otros dos métodos (Hammersley y Método D). De todos ellos el de mayor convergencia es el de Hammersley, y da, efectivamente, mejores valores en la mayoría de los casos.



Gráfica 12.4 Errores absolutos de la energía de los átomos de la tabla 12.7 que aparecen numerados en el eje horizontal en orden creciente de energía (escala logarítmica). El método D es una sucesión con parámetros las raíces de los primeros números primos. Valores obtenidos con 10^4 puntos.



Gráfica 12.5 Errores relativos de la energía de los átomos de la tabla 12.7 que aparecen numerados en el eje horizontal en orden creciente de energía. Valores obtenidos con 10^4 puntos.



Gráfica 12.6 Errores relativos de la energía de los átomos de la tabla 12.7 que aparecen numerados en el eje horizontal en orden creciente de energía, Valores Montecarlo obtenidos con 10^4 puntos y 10^6 puntos
Valores de Hammersley obtenidos con 10^4 puntos

CAPITULO 13

APLICACIÓN EN EL CÁLCULO DE ORBITALES MOLECULARES

13.1 Introducción. Método Sto-nG.

El principal problema que presenta la aplicación del método Roothaan a las moléculas consiste en que al evaluar integrales bielectrónicas:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \chi_\mu \chi_\nu \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda \chi_\sigma d\tau_1 d\tau_2 \quad (1)$$

las funciones de base $\chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\lambda$ y χ_σ pueden estar referidas a orígenes diferentes. Tales integrales solo pueden ser resueltas analíticamente en casos especiales, por ejemplo si las funciones de base son gaussianas:

$$\chi_\lambda = r^{n_\lambda} \exp(-\beta_\lambda r^2) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2)$$

Si la base esta formada por funciones de Slater, las integrales (1) solo pueden resolverse en algunos casos, aunque se van realizando progresos en cuanto a la integración en el caso general (Ref. 35 y 36).

Una forma estándar para calcular aproximadamente esta clase de integrales, que hemos empleado como referencia a efectos de comparación con nuestros resultados, es el método STO-nG, en el cual la parte radial de cada STO se desarrolla como combinación lineal de n gaussianas sencillas. Esta idea es la misma que hemos utilizado en relación con el método de correlación (puede verse en el cap.7 la forma concreta en que se calculan estas combinaciones lineales). Con los desarrollos STO-nG pueden hacerse estimaciones útiles de las integrales (1), ya que con ellos quedan reducidas -aproximadamente- a una combinación lineal de integrales gaussianas. Sin embargo, este método, además de no ser exacto, tampoco es demasiado eficiente desde el punto de vista computacional. A modo de ejemplo, en la tabla 13.1 pueden verse los resultados

obtenidos para la energía de tres átomos típicos con desarrollos STO-nG. Dado que en ellos solo están implicadas integrales monocéntricas, es fácil hacer la comparación con el cálculo STO exacto, y comprobar que incluso cuando se emplean 6 gaussianas por cada STO, el error obtenido es bastante elevado.

Tabla 13.1

Átomo	STO-1G	STO-3G	STO-4G	STO-6G	STO exacto
He (Z=2)	2.3000967	2.807801	2.835736	2.846299	2.847656
Ne(Z=10)	108.78869	126.58039	127.45159	127.77359	127.81218
Ar (Z=18)	455.5281	518.27769	521.57147	522.73306	525.76525

Comparación de los resultados STO-nG con los valores exactos en algunos átomos (energías obtenidas con base mínima)

En el caso de las moléculas cabía esperar un grado de aproximación parecido, suposición que hemos confirmado tras realizar diversos cálculos con ellas (tablas 13.2 y 13.3).

En este capítulo vamos a presentar los resultados obtenidos al aplicar los métodos Cuasi-montecarlo a las integrales multicéntricas, con los cuales hemos comprobado que se puede obtener una exactitud claramente superior a la que se obtiene con los desarrollos STO-nG habituales. El método desarrollado por nosotros posee además la ventaja sobre los desarrollos n-G de poder aplicarse a otros tipos de funciones de base, y a potenciales distintos del electrostático con mayor facilidad que el de los desarrollos gaussianos. Su principal desventaja consiste en que requiere mucho más tiempo de cálculo que el método STO-nG, por lo que -con los ordenadores personales actuales- sólo puede aplicarse a condición de que el número de funciones de base sea moderado.

13.2 Aplicación del método Roothaan en las moléculas

La ecuación de Schrödinger, en el caso molecular, toma la forma:

$$\left[\sum_A -\frac{\nabla_A^2}{2m_A} + \sum_{A<B} \sum_B \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{\mu} \frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \sum_A \sum_{\mu} \frac{Z_A}{r_{A\mu}} + \sum_{\mu<\nu} \sum_{\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right] \phi = E \cdot \phi \quad (3)$$

Cuando se admite la aproximación de "núcleos fijos", el primer término del Hamiltoniano se desprecia, y el segundo se supone constante, con lo que la ecuación anterior puede escribirse en la forma:

$$\left[\sum_{\mu} -\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \sum_A \sum_{\mu} \frac{Z_A}{r_{A\mu}} + \sum_{\mu<\nu} \sum_{\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right] \Phi_R = \left(E - \sum_{A<B} \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \Phi_R \quad (4)$$

Sustituyendo el último paréntesis por E_e se tiene:

$$\left[\sum_{\mu} -\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \sum_A \sum_{\nu} \frac{Z_A}{r_{A\mu}} + \sum_{\mu<\nu} \sum_{\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (5)$$

que recibe el nombre de ecuación electrónica de núcleos fijos. Esta expresión es idéntica a la (3) del capítulo 2 y puede, por tanto, resolverse con el método Roothaan por los procedimientos descritos en aquel capítulo.

En este trabajo hemos utilizado el método de los orbitales moleculares (M.O. = Molecular Orbitals), que consiste en elegir como función polielectrónica de prueba un determinante de Slater, que en nuestro caso será siempre de electrones apareados. Si se supone que los orbitales se expresan como una combinación lineal de funciones de base:

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (6)$$

la solución óptima está determinada por las ecuaciones de Roothaan:

$$\sum_{\mu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu i}) c_{\mu i} = 0 \quad \nu = 1, 2, \dots, n \quad (7)$$

donde , si las funciones de base son reales:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau \quad (8)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A\mu}} \right) \chi_{\nu} d\tau \quad (9)$$

y

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda}^m \sum_{\sigma}^m \sum_i^{n_0} c_{\lambda i} c_{\sigma i} [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (10)$$

siendo:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu} \chi_{\nu} \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda} \chi_{\sigma} d\tau_1 d\tau_2 \quad (11)$$

Del mismo modo que en el caso de los átomos, es necesario evaluar estas integrales, que ahora son aún más complicadas, ya que las funciones de base pueden estar centradas en distintos puntos (habitualmente los núcleos de la molécula). Es decir, las coordenadas r_A, φ_A, θ_A de cada función de base pueden estar referidas a diferentes sistemas de coordenadas. Debido a esto, las integrales de solapamiento $S_{\mu\nu}$ y las de energía cinética pueden tener uno ó dos centros, las de atracción nucleo-electrón uno, dos o tres centros, y las de repulsión interelectrónica pueden llegar a implicar hasta cuatro centros.

Como se ha indicado ya en la introducción, la resolución analítica de estas integrales solo es posible en casos muy concretos: si las funciones de base son gaussianas, las integrales son siempre resolubles, en virtud del teorema del producto de funciones gaussianas, tal como ya se especificó en el capítulo 7. Sin embargo, el empleo de este tipo de funciones requiere desarrollos (6) muy largos,

por lo que sería preferible usar como base funciones de Slater, que se sabe que conducen a buenos resultados con muchas menos funciones de base. Por este motivo se ha trabajado, y se trabaja, intensamente en la resolución de las integrales en que aparecen STOs. En el siguiente apartado se dan algunas notas sobre la resolución analítica de algunos tipos de estas integrales, que creemos útiles, para centrar el problema en el que hemos trabajado.

13.3 Resolución analítica de algunas integrales policéntricas entre funciones de Slater

13.3.1 Integrales de solapamiento

Son de la forma

$$S_{AB} = N_A N_B \int r_A^{n_A} r_B^{n_B} \exp(-\alpha r_A + \alpha r_B) Y_{l_A}^{m_A} Y_{l_B}^{m_B} d\tau \quad (12)$$

En lo que sigue suponemos que los sistemas de referencia de X_A y X_B están en la posición "canónica", que consiste en que los sistemas de referencia correspondientes a las funciones de base cumplan las condiciones siguientes:

- a) los ejes Z_A y Z_B están superpuestos.
- b) los ejes X_A, X_B e Y_A, Y_B son paralelos

Si no fuera así, se reducen previamente a la posición canónica mediante rotaciones adecuadas de los ejes.

Para la resolución de (12) se hace un cambio de las variables polares de partida a unas variables elipsoidales, definidas por:

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R}, \quad \phi = \phi \quad (13)$$

lo que da lugar a las transformaciones siguientes:

$$r_A = \frac{R}{2}(\mu + \nu), \quad r_B = \frac{R}{2}(\mu - \nu) \quad (14)$$

$$\cos\theta_A = \frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu}, \quad \cos\theta_B = \frac{1-\mu\nu}{\mu-\nu} \quad (15)$$

$$\text{sen}\theta_A = \frac{[(\mu^2-1)(1-\nu^2)]^{1/2}}{\mu+\nu}, \quad \text{sen}\theta_B = \frac{[(\mu^2-1)(1-\nu^2)]^{1/2}}{\mu-\nu} \quad (16)$$

y

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (17)$$

Los límites de integración resultan ser: de 1 a infinito para μ , de -1 a 1 para ν y de 0 a 2π para ϕ .

Con este cambio de variables, el producto de armónicos esféricos de la integral (10) toma la forma de una combinación lineal de expresiones del tipo $\mu^i \nu^j$ con i, j números naturales. Completando las transformaciones, y realizando las operaciones se llega a una combinación lineal de integrales del tipo:

$$\int_1^\infty \mu^i \exp\left(-\frac{1}{2}(\alpha + \beta)\mu\right) d\mu \int_{-1}^1 \nu^j \exp\left(-\frac{1}{2}(\alpha - \beta)\nu\right) d\nu \quad (18)$$

que se pueden integrar ya por procedimientos elementales.

13.3.2 Otras integrales policéntricas

Las restantes integrales bicéntricas se resuelven también pasándolas a coordenadas elipsoidales, de una forma similar a la empleada para las S_{AB} , haciendo previamente algunas transformaciones:

Para el caso de las integrales de energía cinética el operador es necesario expresar el operador laplaciano en estas coordenadas elipsoidales. La expresión correspondiente es:

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\mu^2 - \nu^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mu} (\mu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \mu} + \frac{\partial}{\partial \nu} \left[(1 - \nu^2) \frac{\partial}{\partial \nu} \right] + \frac{\mu^2 - \nu^2}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \quad (19)$$

En el caso de las integrales de atracción nuclear tricéntricas:

$$\int X_A \frac{-Z_C}{r_{C\mu}} X_B d\tau_\mu \quad (20)$$

el término central puede desarrollarse mediante el desarrollo (7) del cap. 4 para $r_{C\mu}^{-1}$.

Para las integrales bielectrónicas bicéntricas se emplea otro desarrollo similar, pero en coordenadas elipsoidales:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{m=+k} (-1)^m (2k-1) \left[\frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!} \right]^2 \cdot P_k^{|m|}(\mu_{>}) Q_k^{|m|}(\mu_{<}) \cdot P_k^{|m|}(\nu_i) \cdot P_k^{|m|}(\nu_j) e^{im(\phi_1 - \phi_2)} \quad (21)$$

siendo $Q_k^{|m|}$ las funciones asociadas de Legendre de segundo orden y $\mu_{>}$, $\mu_{<}$ quiere decir el mayor y menor de μ_i y μ_j respectivamente. En el caso particular de que las funciones de base tengan simetría esférica (funciones s), los cálculos pueden simplificarse algo aplicando el teorema de Gauss sobre el flujo: el potencial $V(r_p)$ creado en el punto P a una distancia r_p del origen por una densidad de carga $\rho(r)$ de simetría esférica es:

$$V(r_p) = \frac{4\pi}{r_p} \int_0^{r_p} r^2 \rho(r) dr + \int_{r_p}^{\infty} r \rho(r) dr \quad (22)$$

Para resolver las integrales del tipo (AA|BB), se expresan previamente en la forma:

$$\int \chi_A \chi_A(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_B \chi_B(2) d\tau_1 d\tau_2 = \int \chi_A \chi_A(1) d\tau_1 \int \frac{1}{r_{12}} \chi_B \chi_B(2) d\tau_2 \quad (23)$$

tomando como densidad de carga respecto a un electrón, el producto $\chi_B \chi_B$. Esta densidad, $\rho(r)$, será en el caso de funciones de Slater:

$$\rho(r) = N_B^2 r^{2n_B} \exp(-2\alpha_B r_B) \quad (24)$$

y

$$V(r_p) = N^2 \left[\frac{4\pi}{r_p} \int_0^{r_p} r^{2n+2} \exp(-2\alpha r) dr + \int_{r_p}^{\infty} r^{2n+3} \exp(-2\alpha r) dr \right] \quad (25)$$

que es una función de r_p centrada en B. Si r_p representa la posición del electrón 1 lo que nos queda es una integral monoeléctrica bicéntrica que se resolverá, como ya se ha indicado, en coordenadas elipsoidales.

13.4 Aplicación de los métodos de integración Montecarlo y Cuasi-Montecarlo a la determinación de Orbitales Moleculares

Una ventaja de los métodos Montecarlo y Cuasi-Montecarlo es que permiten adaptar de forma casi inmediata el cálculo Roothaan hecho para los átomos, al caso molecular. En efecto, no es necesario hacer ningún cambio de coordenadas, ya que para calcular el valor de las integrales solo se requiere evaluar la función en cada punto. No obstante es imprescindible hacer una correcta selección del origen y del centro de la función de peso, so pena de obtener una convergencia inaceptablemente lenta.

En nuestro trabajo se han hechos diferentes ensayos respecto al centrado de la función de peso:

- a) Centrarla en uno cualquiera de los centros implicados en la integral elegida.
- b) En el núcleo con mas carga nuclear.
- c) En el núcleo con más funciones de base.
- d) En el punto medio del segmento que une los núcleos.
- e) En el punto O determinado por la expresión:

$$O = \frac{A \cdot \alpha_A^2 + B \alpha_B^2}{\alpha_A^2 + \alpha_B^2} \quad (26)$$

sugerida por el lugar donde se situaría el centro del producto de las dos funciones gaussianas que se más se aproximasen a los orbitales de Slater correspondientes (teorema del producto de dos funciones gaussianas demostrado en el Cap.7). Hemos encontrado que, si bien la elección del centro tenía una fuerte influencia en la magnitud de los errores, la (26) era muy adecuada, de manera que ha sido elegida para el programa definitivo.

Los puntos, por tanto, se generan en cada caso por una función de peso con una expresión similar a la empleada para los átomos, pero centrada en el punto dado por la expresión (26). En el caso de las integrales bielectrónicas se genera la posición del primer electrón con una función de peso y la del segundo con otra diferente, pero similar a las empleadas para los átomos. Estas funciones resultan centradas en puntos diferentes

$$O_1 = \frac{A \cdot \alpha_A^2 + B \alpha_B^2}{\alpha_A^2 + \alpha_B^2} \quad (27)$$

para la que depende del primer electrón, y

$$O_2 = \frac{C \alpha_A^2 + D \alpha_B^2}{\alpha_A^2 + \alpha_B^2} \quad (28)$$

para la que depende del segundo.

A partir de los valores generados por estas funciones de peso, se evalúa el integrando, realizando en cada caso las transformaciones oportunas sobre las variables.

En cuanto a las modificaciones necesarias en el proceso Roothaan, como ya se ha indicado en el párrafo primero de este capítulo, son mínimas. No obstante, como la energía que suministra el método Roothaan es la energía electrónica, E_e , es necesario obtener la energía total E de la molécula para la posición dada de los núcleos sumando la energía de repulsión de estos a E_e . Según se deduce de (2)

$$E = E_e + \sum_{A < B} \sum_B \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (29)$$

De los distintos procedimientos Cuasi-montecarlo que se han tratado en el caso de los átomos hemos preferido seleccionar para las moléculas el que usa como parámetros las raíces cuadradas de los primeros números primos. Aunque el de Hammersley es algo más eficiente, no nos ha parecido el más adecuado para hacer una estimación de los errores cometidos en el cálculo, y la ganancia en precisión con respecto al método que hemos elegido no es excesiva.

13.5 Resultados en el cálculo de la energía y propiedades de moléculas.

Con el programa que se ha elaborado siguiendo las líneas generales expuestas en el párrafo anterior se puede obtener la energía de las moléculas, y con esta energía, muchas de sus propiedades. Por ejemplo, sus distancias y ángulos de enlace, o sus constantes de fuerza de vibración.

En la tabla 13.2 pueden verse los resultados obtenidos para la molécula de HF usando la misma base que se emplea en el ejemplo de Pople y Beveridge (Ref. 37). En esa tabla se incluyen también los errores obtenidos por cada método, de manera que puede apreciarse como nuestro procedimiento mejora los resultados obtenidos con los desarrollos gaussianos STO-6G a partir de 10^5 puntos.

La tabla siguiente (13.3) muestra en sus tres primeras columnas los resultados obtenidos con desarrollos gaussianos, y en las tres últimas los obtenidos por nosotros usando una sucesión cuasialeatoria con parámetros iguales a las raíces cuadradas de los primeros números primos. En esta tabla se expresa la *energía total*, es decir la suma de E_e con la energía de repulsión internuclear (además, la base empleada para la molécula de FH es ligeramente distinta que en la tabla 13.2).

Tabla 13.2

Método	Valor de la Energía electrónica	Error de la aproximación
STO-3G	103.7075	0.97
STO-4G	104.4236	0.25
STO-6G	104.6408	0.03
CMC-10 ⁵ puntos	104.6926	0.02
CMC-10 ⁶ puntos	104.6742	0.002
CMC-10 ⁷ puntos	104.6711	0.0007
<p>Valores y errores para la Energía Electrónica de la molécula de FH obtenidos con los desarrollos gaussianos y con nuestro programa (El valor exacto para la energía electrónica es 104.6718)</p>		

Tabla 13.3

Molécula	Sto-3g	Sto-4g	Sto-6g	CMC-4	CMC-5	CMC-6
H ₂	1.116714	1.123106	1.125324	1.130839	1.126613	1.125588
He H ⁺	2.860658	2.881141	2.888769	2.887635	2.892276	2.890058
F H	98.55578	99.24215	99.49764	99.69618	99.5753	99.5396
H ₂ O	74.95153	75.47876	75.67718	75.74953	75.76491	75.71042
C H ₄	39.71870	40.00114	40.10999	40.17040	40.11585	40.12551
<p>Comparación de los valores para la Energía Total obtenidos con el método STO-nG y distintos valores para n (3,4,6) con los obtenidos con el método Cuasi-montecarlo (parámetros 2^{1/2}, 3^{1/2}, 5^{1/2}, 7^{1/2}, 11^{1/2}, 13^{1/2}) con número creciente de puntos (10⁴, 10⁵, 10⁶)</p>						

Las distancias de enlace y constantes de fuerza se obtienen de la forma siguiente: Se ajusta una función (que suele ser un polinomio $E \approx \sum_n a_n R^n$) a los valores de las energías totales $E(R_i)$ correspondientes a varios valores R_i de la distancia internuclear. La función $E(R)$ obtenida representa, aproximadamente, la dependencia del potencial internuclear de la molécula respecto de R . El mínimo de $E(R)$ define la *distancia de equilibrio* R_e de la molécula, y la derivada segunda en R_e la *constante de fuerza*. Esta última da una medida del grado de dificultad con la que los núcleos se pueden alejar de sus posiciones de equilibrio:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial R}\right)_{R_e} \approx \sum_n n a_n R^{n-1} = 0 \quad k_e = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R^2}\right)_{R_e} \quad (30)$$

Normalmente el potencial internuclear se expresa tomando como origen su valor en R_e . Si, además se emplea un desarrollo en serie de Taylor hasta los términos de segundo grado se tiene la *aproximación armónica* al potencial de vibración:

$$V(R) = E(R) - E(R_e) \cong \frac{1}{2} k_e (R - R_e)^2 \quad (31)$$

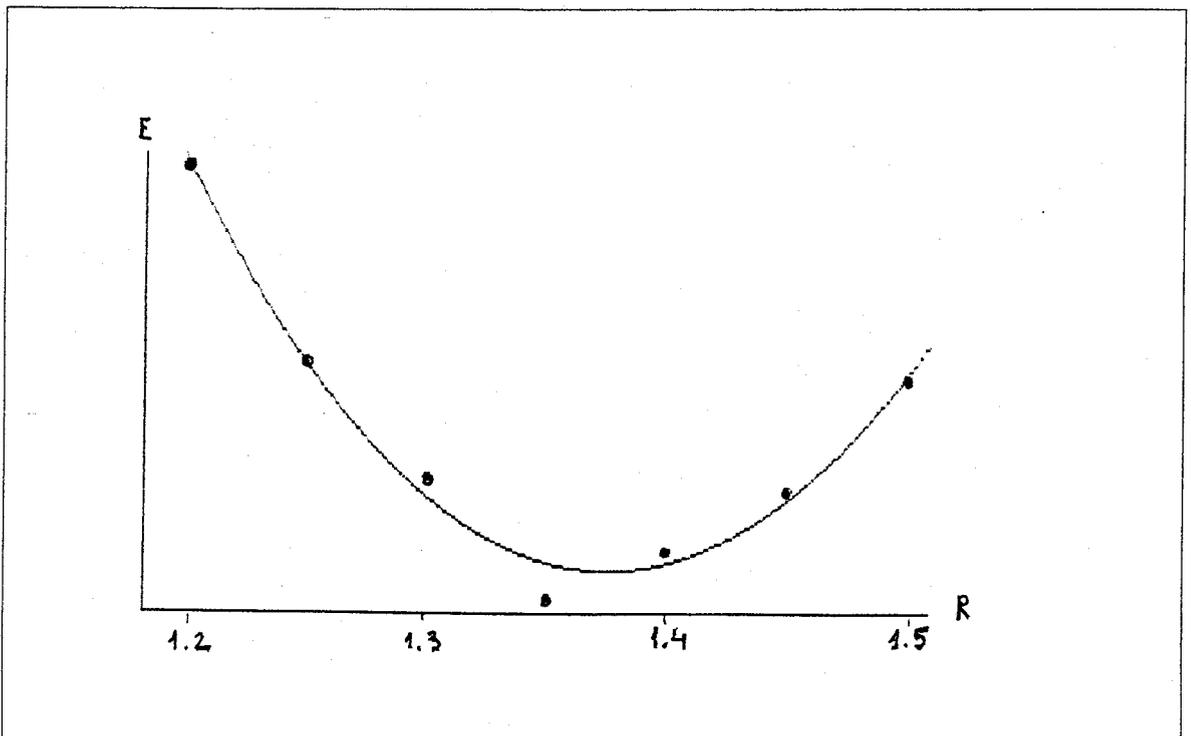


Figura 13.1 Ajuste de una cúbica a las energías obtenidas con integración cuasimontecarlo de 10^5 puntos

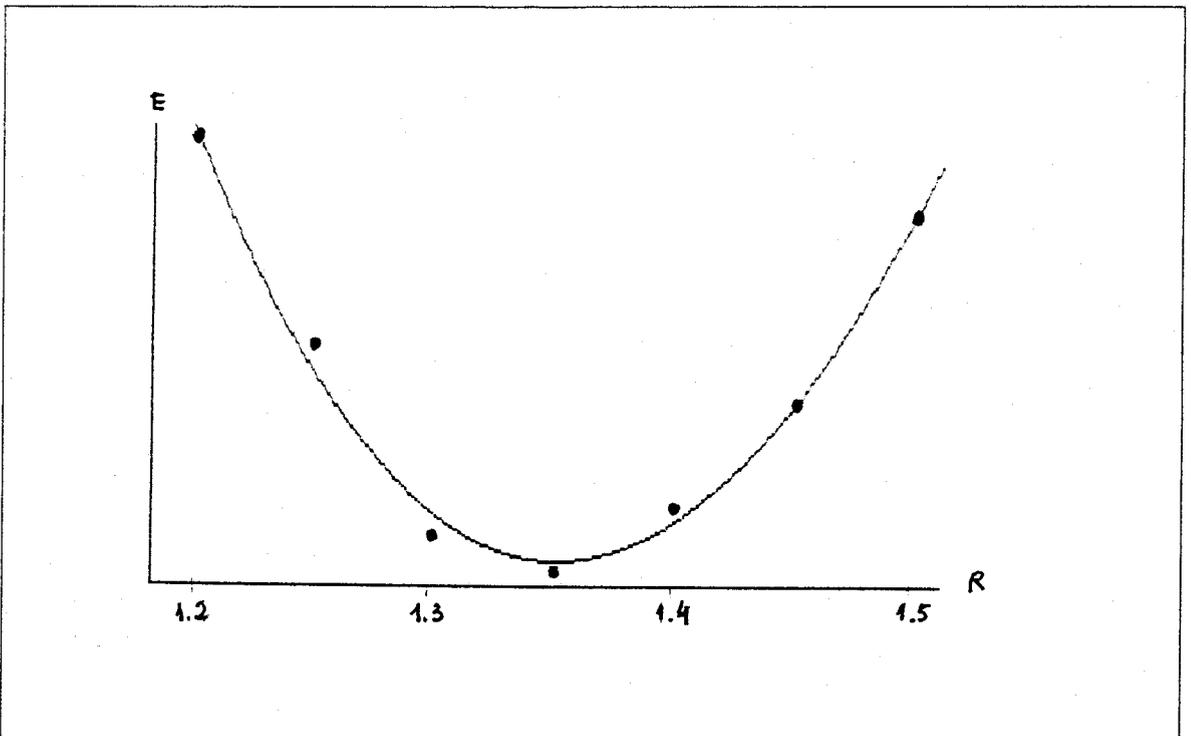


Figura 13.2 Ajuste de una cúbica a las energías obtenidas con integración cuasimontecarlo de 10^6 puntos

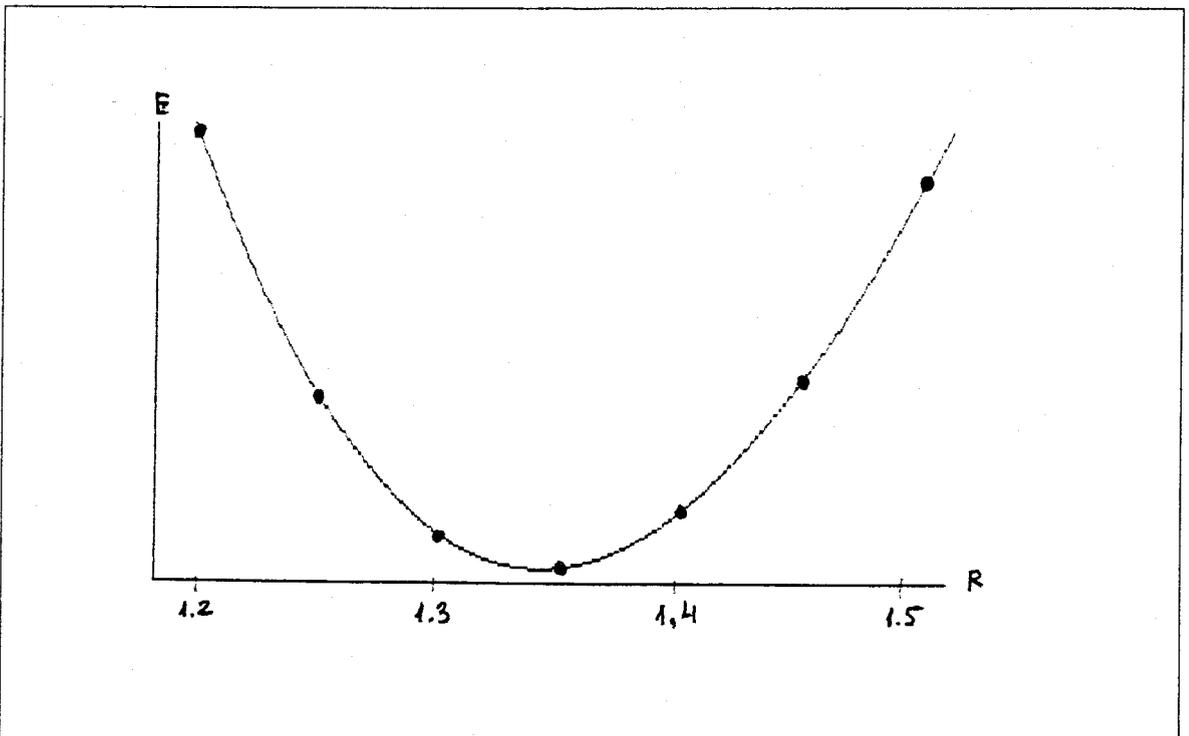


Figura 13.3 Ajuste de una cúbica a las energías obtenidas con integración cuasimontecarlo de 10^7 puntos

El cálculo teórico de las distancias de equilibrio y de las constantes de fuerza es uno de los test más rigurosos a los que podemos someter nuestro procedimiento de integración, pues los valores de R_e y k_e son muy sensibles a la precisión de los datos con que se ajusta el polinomio $\sum_n a_n R^n \approx E$.

En las figuras 13.1 a 13.3 puede verse el resultado de ajustar por mínimos cuadrados una cúbica a los datos (R_i, E_i) que se obtienen para una molécula de hidrógeno con una base mínima de exponentes estandar ($\alpha = 1.24$). Se observa como los resultados obtenidos con 10^5 puntos definen *muy mal* la curva. De hecho la desviación estandar de los residuos ($3.5 \cdot 10^{-4}$ u.a.) es casi del mismo orden que la de los propios valores de E_i ($2.9 \cdot 10^{-3}$). En las otras dos figuras puede verse como mejora la calidad del ajuste al aumentar el número de puntos usados en las integraciones.

A partir de los coeficientes $a_0 \dots a_3$ de esta cúbica, se han obtenido los datos de la tabla 13.4 en la que puede apreciarse que para obtener la distancia de enlace es preciso usar no menos de 10^6 puntos, y para la constante de fuerza 10^7 puntos.

Tabla 13.4

Método	STO-3G	STO-5G	STO-6G	10^5 puntos	10^6 puntos	10^7 puntos
Distancia de enlace	1.346	1.344	1.343	1.378	1.343	1.343
Constante de fuerza	0.588	0.588	0.587	0.510	0.603	0.588

Distancia de enlace y constante de fuerza (en u.a.) calculadas para la molécula de H_2 . Obsérvese que para obtener R_e basta con 10^6 puntos, pero para obtener k_e se precisan 10^7 puntos.

RESUMEN , CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Principales resultados alcanzados en esta Tesis:

1) Se ha comprobado la superioridad de las técnicas de integración Cuasimontecarlo sobre las Montecarlo ordinarias. Para comparar los diferentes métodos de integración que son objeto de este trabajo se han evaluado diversas integrales, y obtenido las energías de un conjunto adecuado de átomos y moléculas. De esta manera se han comprobado los hechos siguientes:

1a) Para esta clase de cálculos, el método Cuasi-montecarlo (en cualquiera de las versiones ensayadas) es entre 10 y 100 veces más eficiente que el de Montecarlo.

1b) El procedimiento de Hammersley es el que conduce a valores más próximos a los exactos.

1c) Usando sucesiones de Korovob con parámetros las raíces cuadradas de los primeros números primos se obtienen los resultados que presentan menos fluctuaciones, siendo por tanto el procedimiento que permite estimar mejor el error cometido.

1d) Se ha comprobado que, aplicando integración cuasimontecarlo en los cálculos Roothaan, pueden obtenerse resultados mejores que los conseguidos por medio de desarrollos STO-6G.

2) Se ha comprobado, mediante un estudio detallado de la molécula de hidrogeno, que el cálculo de las integrales por el método Cuasi-montecarlo es suficientemente preciso para determinar distancias de enlace y constantes de fuerza, lo que constituye, a nuestro juicio, una prueba básica de la utilidad de los métodos propuestos.

3) Se han elaborado los programas siguientes:

3a) Programa que calcula las integrales más habituales en la Química Cuántica, capaz de operar con integración Montecarlo y Cuasimontecarlo. Si se selecciona el método Cuasimontecarlo, puede elegirse entre tres opciones para generar los puntos: Sucesiones de Halton, conjunto de puntos de Hammersley y sucesiones de Korobov que utilizan como parámetros las raíces cuadradas de los primeros números primos. En todos los casos se reduce la varianza mediante el empleo de una función densidad optimizada (Importance Sampling).

Este programa da estimaciones de los errores y es fácilmente adaptable al empleo de cualquier tipo de funciones de base, que tengan forma de producto de una componente radial por un armónico esférico.

3b) Programa que calcula orbitales atómicos por el método Roothaan usando STO's como funciones de base. Realiza las integraciones necesarias por cualquiera de los procedimientos citados en el programa anterior y, además, puede realizar las integraciones analíticamente. Esta última opción nos ha permitido calcular los errores exactos cometidos cuando se usan los métodos Montecarlo y Cuasimontecarlo y realizar una adecuada comparación de la eficiencia de ambos métodos.

3c) Programa que calcula orbitales moleculares por el método Roothaan. Realiza las integraciones usando sucesiones de Korobov del mismo tipo que las citadas en el programa de integrales. En este caso no pueden realizarse todas las integraciones analíticamente, así que la calidad de los resultados se ha comprobado comparándolos con los obtenidos por los desarrollos STO-nG.

Conclusiones. Ventajas y desventajas de los métodos estudiados en este trabajo:

Se ha verificado, sin lugar a dudas, la viabilidad del uso de las técnicas de integración Montecarlo y Cuasimontecarlo en la obtención de orbitales atómicos por el método Roothaan. Asimismo, se ha verificado que los métodos Cuasimontecarlo ensayados dan resultados bastante similares, siendo todos ellos mucho mejores que los obtenidos por un Montecarlo simple.

La principal ventaja de los métodos utilizados en este trabajo consiste en el hecho de que sean aplicables con cualquier tipo de funciones de base y a integrales con cualquier número de centros. Los resultados superan ampliamente los métodos clásicos de integración numérica y también superan los resultados obtenidos con desarrollos gaussianos. Incluso cuando usamos un número moderado de puntos (10^5 - 10^6) conseguimos mejorar significativamente los resultados obtenidos con desarrollos de 6 gaussianas.

La principal desventaja que se aprecia es el elevado tiempo de cálculo requerido si se compara con el empleado por los desarrollos gaussianos. No obstante, hay que tener en cuenta que estos desarrollos solo se aplican actualmente para funciones de Slater, y en cambio nuestro procedimiento es una herramienta útil para realizar cálculos con otros tipos de funciones de base.

Perspectivas:

Este trabajo puede continuarse por diversos caminos, bien con el objetivo de obtener mejores resultados en la obtención de los orbitales, o con el de aplicarlo a otras áreas de la Química Cuántica. Entre estos caminos podemos resaltar, en este momento, los siguientes:

1) Podrían realizarse mejoras en las técnicas de programación, que estarían muy ligadas a los instrumentos de cálculo disponibles. No hay que olvidar que casi todo el trabajo se ha realizado con un ordenador personal.

2) Podrían realizarse mejoras en la aplicación de las técnicas Montecarlo:

2a) Investigar el posible uso de la subrutina D01GBF de la librería NAG que realiza las integraciones por medio de un Montecarlo adaptativo

2b) Usar en las integraciones la subrutina D01GCF también de NAG, que aunque es similar a alguno de los procedimientos que hemos empleado, incluye un procedimiento para periodizar las funciones que podría contribuir a mejorar los resultados.

2c) Podrían ensayarse posibles funciones densidad, que podrían estar en conexión, por ejemplo, con el muestreo de Metrópolis.

3) Pueden realizarse investigaciones sobre los conjuntos de funciones de base de interés en la Química Cuántica. Por ejemplo, actualmente estamos ensayando el uso de funciones de Slater con potencias no enteras

4) Pueden aplicarse estas técnicas al estudio de sistemas cuánticos con potenciales no coulombianos como , por ejemplo, los sistemas de moléculas que interaccionan con potenciales del tipo $\frac{a}{r^n} - \frac{b}{r^m}$

BIBLIOGRAFIA

Referencias:

- 1) I. Levine. *Química Cuántica*, AC, Madrid 1977
- 2) J. A. Pople y D.L Beveridge, *Aproximate molecular orbital theory*, Mc Graw Hill N. Y. 1970 Cap. I.
- 3) A. Messiah. *Mecánica Cuántica*, Tecnos, Madrid 1965. Apen B IV
- 4) M. Fernández. *Química Cuántica. (Cap.XX)* UNED, Madrid 1991
- 5) A. Messiah. *Mecánica Cuántica*, Tecnos, Madrid 1965. pgn.462
- 6) *Numerical Recipes* Cambridge University Press (1986)
- 7) L. C. Green et al. *Phys. Rev.* 93, 757 (1954)
- 8) E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 38, 996 (1962)
- 9) C. Roetti y E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 60, 4725 (1974)
- 10) A. Szabo y N. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry (Cap. III)* McMillan. Londres. 1982
- 11) R. Stewart. *J. Chem. Phys* 50, 2485 (1969)
- 12) R. Stewart. *J. Chem. Phys* 52, 431 (1970)
- 13) K. O-Ohata, H. Taketa y S. Huzinaga *J. Phys. Soc.* 21, 2306 (1966)
- 14) J. F. Koksma. *Een algemeene stelling uit de theorie der gelijkmatige verdeeling modulo 1*, *Mathematica B (Zutphen)*, 11(1942/1943), pp.7-11
- 15) W.M. Schmidt, *Metrical Theorems on fractional parts of sequences*, *Trans. Amer.Math. Soc.*, 110(1964), pp.493-518
- 16) J.G.Van der Corput. *Verteilungsfunktionen I,II*. *Nederl. Akad. Wetensch. Proc. Ser. B*, 38(1935) pp.813-821, 1058, 1066
- 17) H. Faure. *Suites à faible discrepancy dans T^s* . *Publ. Dep. Math. Université de Limoges, France*, 1980
- 18) J.H. Halton. *On the efficiency of certain quasi-random sequences of points in evaluating multidimensional integrals*. *Numer. Math.*, 2 (1960), pp.84-90; *Berichtigung, ibid.*, 2(1960), p.196

- 19) J.M. Hammersley. *Montecarlo Methods for solving multivariable problems*, Ann.N.Y Acad.Sci.86(1960)pp.844-874
- 20) Ostrowski, A.M. *Bemerkungen Aproximationen*, Abh. Math. Sem. Univ. Hamaburg 1 (1922) 77-98
- 21) Richtmyer.R.D. *On the evaluation of definite integrals and a quasi-Monte Carlo method based on Properties of algebraic numbers*. Rep. LA-1342. Los Alamos, New Mexico,1952
- 22) Richtmyer R.D. *A non-random sampling methods, based on congruences for Montecarlo Problems*. Rep. NYO-8674. Inst. of Math. Sci., New York Univ., New York, 1958
- 23) Baker C.T.H. *On Some diophantine inequalities involving the exponential function*, Canad. J. Math. 17 (1965) 616-626
- 24) Neiderreiter. H. *Quasi-Monte Carlo methods and pseudo-randoms numbers*,Bull. Amer. Math. Soc. 84(1987) 957-1041
- 25) Haselgrove C. B. *A method for numerical integration*. Math. Comp. 15. 323-337
- 26) Korobov.H.M. *The aproximate computation of multiple integrals*. Dokl. Akad. Nank. SSSR 124 (1959) 1207-1210
- 27) Hlawka E. *Zur angenaherten Berechnung mehrfachrer Integrale*. Monatsh. Math. 66 (1962), 149-151
- 28) H. Conroy. *Molecular Schödinger Equation. VIII. A new Method for The evaluation of Multidimensional Integrals*. Jour. Chem. Phys. Vol. 47. 12 (1967) pp.5307-5318
- 29) Deak,I. *Numerical Techniques for stochastic optimization*, Multid. Integ. and Stoch (1983). pp. 187-200
- 30) Harald Neiderreiter. *Random Number Generation and Quasi-Monte Carlo Methods*.CBMS 63. Siam. 1992 pp. 18-22
- 31) A. Galindo y P. Pascual . *Mecánica Cuántica*. (Ap. A) Alhambra, Madrid 1979
- 32) A. Galindo y P. Pascual . *Mecánica Cuántica*. (Ap. B) Alhambra, Madrid 1979
- 33) C. Roetti y E. Clementi, J. Chem. Phys.60 , 4725 (1974)

- 34) Contemporary Mathematics 115. *Statistical Multiple Integration*, N. Flournay and R. K. Tsutakawa Editors. 1991
- 35) José María Pérez-Jordá and Axel D. Becke. *Automatic numerical integration techniques for polyatomic molecules*. J. Chem. Phys. 100(9)(1994)
- 36) J. Fernández Rico, R. Lopez and G. Ramirez. *Molecular Integrals with Slater Functions: One center expansion methods*. Computational Chemistry Vol 77 (1992)
- 37) J. A. Pople y D.L Beveridge, *Aproximate molecular orbital theory*, Mc Graw Hill N. Y. 1970.

Metodo Montecarlo (aspectos generales):

- J.M.Hammersley and D.C.Handscomb. *Monte Carlo Methods*. Chapman and Hall..1983
- I.M. Sobol. *Metodo de Montecarlo*. Mir. 1976
- M.H. Kalos y P.A. Whitlock: *Monte Carlo Methods* Wiley&Sons, N.Y. (1986); vol I, cap 4.
- F. James. *Monte Carlo theory and Practice*.Rep. Prog. Phys..43, 1145.1980
- K. Binder D. W. Heerman. *Montecarlo Simulation in Statistical physics*. Springer-Verlag

Método Montecarlo (integración):

- J.H. Halton. *A retrospective and prospective survey of Monte Carlo Methods*.Sic. Indust. Appl. Math.rev., 12,1 1970
- P. Davis y P. Rabinowitz, *Methods of integration*. Academic Press. inc. London 1984, pp. 384 -415
- P. Davis y P. Rabinowitz. *Some Montecarlo experiments in computing multiple integrals*. Math. Tab. Aids Comput. 10. 1-8 1956

- Contemporary Mathematics 115. *Statistical Multiple Integration*, N. Flournay and R. K. Tsutakawa Editors. 1991
- H. Kanh. *Multiple cuadrature by Monte Carlo Methods.* Mathematical Methods for digitals computers,246-257. Wiley. 1960
- I.M: Sobol. *Multidimensional Integrals and Monte Carlo Method*Docl. Akad. Nauk. SSSr(NS).114,706-709. 1957
- Sobol. I.M. *Evaluation of Infinite-dimensional integrals*.Z. Vicisa. mat i mat. fiz.1,917-922. 1961.
- Alan Genz. *A Survey of Existing Multidimensionals Quadrature Methods*. Nancy Flournays and Robert K. Tsutakawa Editors. 1991
- M. Fabbri and L.F. Perondi. *Statistical computer-aided calculation of Molecular Integrals*. Int.Jour. Quant,Chem. vol. XXVI.1029-1036. 1984
- Seymour Haber.*Parameters for Integrating Periodics Functions of Several Variables*. Math. Comp. Vol 41. N°163, 115-129. 1983
- Harald Neiderreiter. *Random Number Generation and Quasi-Monte Carlo Methods*.CBMS 63. Siam. 1992
- M. Berblinger and C. Schlier. *Monte Carlo integration with quasi-random numbers:some experience*. Comp. Phys. Com. 66.157-166. 1991
- Haber. S. *On a Sequence of Interest for Numerical Quadrature*. Journal of Research of National Bureau of Standards-B. Mathematics and Mathematical Physics. Vol 70B ,2 (1966) pp. 127-136
- D.K. Kahaner .*A survey of existing multidimensional quadrature routines*. Contemporary Mathematics. Vol 115 (1991)
- M. Fernández y R. Rodríguez. *Integración Montecarlo en el metodo Roothaan*. FCTL. Vol XX. pp.161-179 (1992)

Programas estandar sobre integracion multiple:

DD01DAF:NAG (bidimensional)

DBLIN:IMSL (bidimensional)

DMLIN: IMSL (hiperrectangulo)
QAND: IMSL/MATH (hasta 20 dimensiones)
TWODQ: IMSL/MATH (bidimensional)
D01GBF: NAG (hiperrectangulo)
ADAPT: CMLIB (hasta 15 dimensiones)
D01FCF: NAG (hasta 15 dimensiones)
D01FDF: NAG (hasta 30 dimensiones)
D01GCF NAG (hiperrectangulo)
BS2IG IMSL/MATH (bidimensional)
BS3IG IMSL/MATH (3 dimensiones)

Mecánica Cuántica (textos generales)

- Wichmann, E. H. *Física Cuántica*. Reverte, Barcelona 1971
- Borowitz S. *Fundamentos de Mecánica*. Reverte, Barcelona 1973
- Messiah, A. *Mecánica Cuántica*, Tecnos, Madrid 1962
- Galindo, A. y Pascual, P. *Mecánica Cuántica*, Alhambra, Madrid 1979
- Neumann, J. Von *Fundamentos Matemáticos de la Mecánica Cuántica*. CSIC, Madrid 1949

Química Cuántica (textos generales)

- Levine, I. N., *Química Cuántica*, A. C. Madrid 1977
- Lowe, J. P. *Quantum Chemistry*. Academic Press. Londres 1978
- Szabo, A. y Ostlund N. S. *Modern Quantum Chemistry*. McMillan. New York 1982
- Daudel, R. ; Leroy, G. ; Peeters, D. y Sana, M. *Quantum Chemistry*. Wiley 1983

Química Cuántica (artículos)

Destacamos los que han sido más útiles para nuestro trabajo:

- Roetti, C. y Clementi, E. *J. Chem. Phys.* 60, 4725 (1974)
- M. Fabbri y L.F. Perondi, *Int. J. Quant. Chem.* 26, 1029 (1984)
- E. Clementi y C. Roetti. *Atomic Data and Nuclear Data Tables Academic Press, N.Y.* 14, 177 (1974)
- E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 38, 996 (1962)
- E. Clementi and D. L. Raimondi *Atomic Screening Constants from SCF Functions.* *J. Chem. Phys.* Vol 38,11 (1963)
- W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople. *Self-Consistent Molecular-Orbitals Methods.I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals.* *J. Chem. Phys.* Vol.51,6(1969)
- R. F. Stewart. *Small Gaussian Expansion of Atomic Orbitals.* *J. Chem. Phys.* Vol 10, 6 (1969).
- C. M. Reeves. *Use of Gaussian Functions in the Calculation of Wavefunctions for Small Molecules.I. Preliminary Investigations.* *J. Chem. Phys.*Vol 39, 1 (1963)

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal Integrado por los señores Doctores
en el día de la fecha, para juzgar el Tesis Doctoral de

D. Rosa Rodríguez Huestas
titulada Integración Morfológica en la determinación de
orbitales atómicas y moleculares

acordó otorgarle la calificación de APTO. CUM LAUDE por una pírrica

Sevilla, 3 de Octubre 1995

El Vocal,

Luis M. Serrá

Fdo. Luis M. Serrá

El Presidente

Miguel Sánchez

Fdo. Miguel Sánchez

El Vocal

Pérez Cue'ller

Fdo. A. Pérez Cue'ller

El Secretario

Antonio Pozo Chir
Fdo. Antonio Pozo Chir

El Vocal,

Ramón Romera

Fdo. Ramón Romera

El Doctorado,

AR