



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN DE
FUNCIONES DE ONDA BASADOS EN
VARIANZA PARA ESTADOS EXCITADOS DE
SISTEMAS MULTIELECTRÓNICOS

TESIS DE LICENCIATURA EN CIENCIAS FÍSICAS

Guadalupe Sierra

DIRECTOR: DIEGO R. ALCoba

Co-DIRECTORA: OFELIA B. OÑA

TEMA: Métodos de optimización de funciones de onda basados en varianza para estados excitados de sistemas multielectrónicos

ALUMNA: Guadalupe Sierra

L.U N°: 208/17

LUGAR DE TRABAJO: Departamento de Física, FCEN, UBA

DIRECTOR: Diego R. Alcoba

CO-DIRECTORA: Ofelia B. Oña

FECHA DE INICIO: Marzo 2023

FECHA DE FINALIZACIÓN: Abril 2024

INFORME FINAL APROBADO POR:

AUTOR JURADO

DIRECTOR JURADO

CO-DIRECTORA JURADO

PROFESOR DE TESIS DE
LICENCIATURA

Resumen

La correcta descripción de funciones de onda correspondientes a estados fundamentales, en sistemas de N electrones, constituye uno de los logros más interesantes de los métodos variacionales. Sin embargo, la situación es muy distinta cuando se pretende describir estados excitados. La causa de esta diferencia radica en el denominado “colapso variacional”, inherente a los estados electrónicamente excitados. De acuerdo con la experiencia, el carácter de “mínimo local” de los estados excitados provoca que, en numerosas ocasiones, los tratamientos basados en la minimización variacional de la energía conduzcan al estado fundamental. En esta Tesis proponemos procedimientos para optimizar las funciones de onda de N electrones mediante la técnica de recocido simulado en el marco de la metodología de interacción de configuraciones seleccionadas bien por excitación electrónica o por su número de precedencia, de manera que se puedan describir energías y funciones de onda tanto de estados fundamentales como excitados. Nuestra propuesta utiliza la minimización de la varianza, en lugar de la energía electrónica, lo que nos permite acceder a los estados excitados de manera idéntica que cuando se trata del estado fundamental. Este procedimiento, que nos permite determinar espectros electrónicos, puede realizarse utilizando tratamientos de tipo restricto o irrestricto. Los resultados de función de onda, energías y espín, obtenidos en diversos sistemas multielectrónicos atómicos y moleculares, se comparan con los proporcionados por el método de interacción de configuraciones completa, así como con los procedentes de métodos variacionales más tradicionales que minimizan la energía, tanto en versión restricta como irrestricta.

Palabras claves: problema de muchos cuerpos, método variacional, varianza de energía, estados excitados, interacción de configuraciones.

ABSTRACT

The correct description of wave functions corresponding to ground states, in systems of N electrons, is one of the most interesting achievements of variational methods. However, the situation is very different when attempting to describe excited states. The reason for this difference in behavior lies in the so-called "variational collapse" inherent to electronically excited states. According to experience, the "local minimum" character of the excited state causes that, in many occasions, these treatments, based on the variational minimization of the energy, lead to the ground state. In this Thesis, we propose procedures to optimize N electron wave functions by means of the simulated annealing technique in the framework of electronic-excitation- or seniority-number-based configuration interaction methods, so that both ground and excited energies and wave functions can be described. Our proposal uses variance minimization, instead of electronic energy, which allows us to access the excited states in the same way as when dealing with the ground state. This procedure, which allows us to determine electronic spectra, can be performed using restricted or unrestricted treatments. The results of wavefunctions, energies and spins, obtained in various atomic and molecular multielectronic systems, are compared with those provided by the full configuration interaction method, as well as with those arising from more traditional variational methods that minimize the energy, both in restricted and unrestricted versions.

Keywords: many-body problem, variational method, energy variance, excited states, configuration interaction.

Agradecimientos

Gracias a mi mamá y a mi papá que me bancan y apoyan en todas mis desiciones; nunca me presionaron y siempre me calmaron; aguantaron mis mal humores y estrés, la mesa llena de hojas borrador, cuadernos y restos de goma borrada... y se pusieron muy felices y se llenaron de orgullo por cada uno de mis avances.

A Manu y Miru mis fieles compañeros en esta odisea. Mi equipo perfecto. Combinamos eficiencia, practicidad, aprendizaje, mañanas tardes noches eternas de estudio, mucho delirio, muchas risas, mucho amor. Los adoro. PD: todavía me deben un millón de gin tonics ;)

A mis amigas de toda la vida, que me distendieron y alejaron del mundillo facultativo e hicieron que no me vuelva loca. Perdón por las muchas veces que dije "*no puedo, tengo que estudiar*" pero definitivamente valió la pena.

A Cristian que fue mi gran compañero y me fumó... como nadie! Me sacaste las sonrisas más difíciles de todas y me hiciste muy feliz.

A Diego y a Ofe!!!, personas extremadamente brillantes de las que aprendí muchísimo, me ayudaron muchísimo, y sobretodo me transmitieron y contagieron su pasión por la física molecular. Gracias por hacer tan ameno y cómodo el espacio de trabajo. Me hicieron sentir muy acompañada y tenida en cuenta. Gracias por todas las oportunidades y las experiencias académicas que me hicieron vivir. Sin duda, los eligiría una y mil veces más! Gracias Pablo también por compartir oficina con nosotros, eras un condimento indispensable para la buena vibra!

Finalmente, a la Guada del pasado que se mandó a estudiar esta inmensa carrera sin miedo y tuvo una voluntad y perseverancia enorme. Gracias a ella, hoy miro para atrás con una sonrisa.

Índice general

1. Marco teórico	5
1.1. Tratamiento de sistemas cuánticos multielectrónicos	5
1.2. Segunda cuantización	10
1.3. Metodologías para la resolución de la ecuación de Schrödinger	13
1.3.1. Aproximación de Hartree-Fock	13
1.3.2. Metodologías de Interacción de Configuraciones	15
1.3.2.1. Jerarquización por excitación a partir de una referencia . .	16
1.3.2.2. Jerarquización por número de precedencia	18
1.3.3. Operador Dispensor	20
1.3.4. Optimización de base	23
1.3.4.1. Transformaciones orbitalarias	23
1.3.4.1.1. Transformaciones espaciales y de espín	23
1.3.4.1.2. Rotaciones Orbitalarias	24
1.3.4.1.3. Rotaciones de Jacobi	26
1.3.4.2. Recocido simulado	27
2. Resultados y Discusión	31
2.1. Detalles computacionales	33
2.2. Metodologías basada en excitaciones electrónicas	33

2.2.1. σ -CI(0)	33
2.2.1.1. σ -RCI(0)	34
2.2.1.1.1. σ -RCI(0) con referencia de tipo capa cerrada . . .	35
2.2.1.1.2. σ -RCI(0) con referencia de tipo capa abierta . . .	36
2.2.1.1.3. σ -RCI(0) MinDiag	37
2.2.1.2. Verificación de resultados obtenidos por el algoritmo de recocido simulado para métodos restrictos	39
2.2.1.3. σ -UCI(0)	41
2.2.1.4. Verificación de resultados obtenidos por el algoritmo de recocido simulado para métodos irrestrictos	44
2.2.1.5. Conclusiones σ -CI(0)	46
2.2.2. σ -CI(1)	51
2.2.2.1. σ -RCI(1) con referencia capa cerrada	52
2.2.2.2. σ -RCI(1) con referencia capa abierta	53
2.2.2.3. σ -RCI(1) eligiendo referencia	55
2.2.2.4. σ -UCI(1)	57
2.2.2.5. Conclusiones σ -CI(1)	59
2.3. Metodologías basada en número de precedencia	63
2.3.1. σ -DOCI	63
3. Conclusiones	87
4. Apéndice	89
4.1. Molécula de hidrógeno	89

Motivación

Es bien sabido que la descripción de energías correspondientes a estados fundamentales en sistemas de N electrones constituye uno de los éxitos más importantes de los métodos variacionales. Sin embargo, cuando se trata de estados excitados, la situación es muy distinta. La causa de esta diferencia radica en lo que se conoce como *colapso variacional* [1], inherente a los estados electrónicamente excitados. De acuerdo a la experiencia, el carácter de *mínimo local* de los estados excitados provoca que, en numerosas ocasiones, el tratamiento variacional conduzca al estado fundamental. Este inconveniente, que limita la aplicación del método de minimización de la energía, puede superarse realizando la minimización de la varianza de la energía en lugar de la propia energía [2–14]. Debido a que los valores esperados del operador de varianza del Hamiltoniano N -electrónico asociado al sistema pueden ser evaluados para cualquier estado, este procedimiento no requiere la distinción entre el estado fundamental y los estados excitados, lo que constituye un único tratamiento para ambos casos. De hecho, para funciones de onda exactas (correspondan éstas a un estado fundamental o excitado), el valor de la varianza es cero y, en consecuencia, esta cantidad puede utilizarse para evaluar la calidad de las funciones de onda aproximadas que surgen de un método dado.

En esta Tesis se propone el desarrollo teórico-computacional y posterior aplicación de novedosas metodologías de optimización de funciones de onda basadas en el Principio de minimización de la varianza para establecer aproximaciones a los estados excitados de sistemas multielectrónicos mas allá de soluciones de campo medio, recientemente publicadas en la literatura [10]. Así, siguiendo las ideas originales de Ye *et al.* [10], se proponen distintas ampliaciones teóricas del método reportado por estos autores fundamentadas en el modelado de funciones de onda basado en una nueva clase de técnicas puras de la metodología de interacción de configuraciones (CI) reglada por los conceptos de excitación y precedencia electrónica de un estado [15–22], los cuales proveen un marco adecuado para el estudio y posterior tratamiento metodológico de los efectos de correlación electrónica del tipo dinámica y estática presentes en sistemas débil y fuertemente correlados.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Tratamiento de sistemas cuánticos multielectrónicos

La teoría de la mecánica cuántica ha proporcionado el primer marco teórico coherente y completo para describir el comportamiento electrónico de átomos y moléculas. La mecánica cuántica no relativista se basa en la solución de la ecuación de Schrödinger (1.1). Esta ecuación describe un sistema mecánico-cuántico no relativista y sus soluciones se denominan funciones de onda, Ψ .

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (1.1)$$

El operador \hat{H} es el Hamiltoniano y su valor medio $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ representa la energía de la función de onda Ψ .

Cuando el Hamiltoniano no depende del tiempo, es conveniente hacer una separación de variables lo que lleva a la ecuación de Schrödinger estacionaria

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

El estado correspondiente a la menor energía es llamado estado fundamental mientras que las demás soluciones corresponden a estados excitados.

La ecuación de Schrödinger puede ser resuelta de manera exacta para el átomo de hidrógeno pero, en general, esto no es factible para sistemas que involucren más de un electrón, por lo que se deben usar herramientas numéricas y diversas aproximaciones ya que la complejidad del problema escala exponencialmente con el tamaño del sistema debido a las interacciones entre sus constituyentes.

El Hamiltoniano de un sistema molecular con N electrones en las posiciones \mathbf{r}_i y M núcleos en las posiciones \mathbf{R}_A puede ser escrito como

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.3)$$

donde M_A es la proporción de la masa del núcleo respecto a la del electrón y r_{iA} hace referencia a la distancia entre el i -ésimo electrón y el A -ésimo núcleo, i.e. $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$. Análogamente r_{ij} denota la distancia entre el i -ésimo y el j -ésimo electrón y R_{AB} aquella entre el A -ésimo y el B -ésimo núcleo. Los dos primeros términos hacen referencia a la energía cinética de los electrones y de los núcleos respectivamente. El tercer término representa la atracción coulombiana entre electrones y núcleos mientras que el cuarto y el quinto lo son entre los propios electrones y los propios núcleos respectivamente. En la ecuación anterior se utilizan unidades atómicas, lo que significa que la carga elemental e , constante de Planck reducida \hbar , la masa del electrón m_e y $4\pi\varepsilon_0$ se fijan idénticamente a 1 [23].

Una aproximación fundamental en la Física molecular es la conocida como aproximación de Born-Oppenheimer. Debido a que los núcleos tienen masas mucho mayores respecto de los electrones, los primeros se mueven mas lento que los últimos. Una buena aproximación resulta ser entonces la de considerar a los electrones de una molécula moviéndose en un campo generado por núcleos fijos en determinadas posiciones. Esto hace que en (1.3) el término de la energía cinética de los núcleos sea despreciable y el término correspondiente a la repulsión coulombiana entre los mismos sea constante. Un término

constante en un Hamiltoniano no tiene efecto alguno sobre sus autofunciones sino que sólo debe sumarse dicha constante a los autovalores del mismo. Estas suposiciones permiten que la función de onda se factorice en una parte que sólo depende de las coordenadas nucleares y otra que depende de las coordenadas de los electrones. Las coordenadas nucleares son tratadas como parámetros de forma que para todo conjunto de parámetros (diversas geometrías de las moléculas) es posible caracterizar la nube electrónica resultante, es decir, el comportamiento de N electrones inmersos en un campo de M cargas nucleares fijas.

Bajo esta aproximación, resolver (1.2) se reduce en primera instancia a hallar los autovalores y autofunciones de

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (1.4)$$

donde \hat{H}_{el} resulta ser el Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.5)$$

Ψ_{el} una función de onda que describe el estado electrónico del sistema y E_{el} resulta ser su energía. Sumando la constante debida a la repulsión coulombiana entre los núcleos podemos obtener la energía total del sistema. Esto constituye el problema electrónico, que es aquel en el que estamos interesados. Una vez resuelto este problema, es posible resolver subsiguientemente aquel del movimiento nuclear bajo las mismas asunciones empleadas para formular el problema electrónico, dependiente de un Hamiltoniano nuclear para el movimiento de los núcleos en el campo medio de los electrones. Con el objetivo de simplificar la notación al tratar el problema electrónico, y siempre que sea posible, se evitará emplear el subíndice '*el*' en el operador Hamiltoniano y las respectivas autofunciones y autoenergías, entendiéndose que el carácter electrónico de estas cantidades se seguirá por contexto.

Para dar una descripción completa de los electrones debemos especificar tanto su parte espacial como su espín. Las funciones espaciales serán las que determinarán el conjunto base con el que se describirá al sistema. Generalmente, dicho conjunto consta de funciones centradas en los núcleos de cada átomo conocidas como orbitales atómicos $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$ pero

podría ser cualquier conjunto de funciones. Los orbitales atómicos están normalizados pero por lo general no son ortogonales,

$$S_{ij} = \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

siendo S_{ij} el solapamiento entre los orbitales el cual depende de la distancia $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$. Una forma de trabajar con orbitales ortogonales es mediante una combinación lineal de los orbitales atómicos, los orbitales moleculares

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1} C_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

Para obtener la descripción exacta del sistema se necesitarían infinitos términos en la expansión (1.7). Sin embargo, según la cantidad de electrones que tenga el sistema, se puede hacer una elección apropiada de los orbitales atómicos $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$ para su descripción. La parte de espín puede tomar los valores de dos funciones ortonormales $\alpha(s)$ y $\beta(s)$, i.e., *espín up* y *espín down*. La función de onda completa de un electrón es lo que se conoce como espín-orbital,

$$\chi(\mathbf{x}) = \Phi(\mathbf{r})\sigma(s) = \begin{cases} \Phi_{\alpha}(\mathbf{r})\alpha(s) \\ \Phi_{\beta}(\mathbf{r})\beta(s) \end{cases} \quad (1.8)$$

donde $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, s\}$ son las 4 coordenadas que describen a un electrón: las tres coordenadas espaciales $\mathbf{r} = (x, y, z)$ y su correspondiente coordenada de espín s . $\Phi(\mathbf{r})$ describe la distribución espacial del electrón de forma que $|\Phi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ es la probabilidad de hallar al electrón en un pequeño elemento de volumen $d\mathbf{r}$ alrededor de \mathbf{r} , y $\sigma(s)$ la función de espín correspondiente. La función de onda resultante depende entonces de $4N$ coordenadas correlacionadas, y la ecuación (1.4) se simplifica para encontrar los autovalores y autofunciones según

$$\left(-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = E \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) \quad (1.9)$$

El operador Hamiltoniano es un operador que actúa sobre el espacio de Hilbert formado

por sus infinitas autofunciones ortogonales Ψ . Lo cierto es que en la práctica no es factible trabajar en un espacio vectorial infinito por lo que otra aproximación que se hace es usar conjuntos bases finitos para expandir la función de onda del sistema. La calidad del conjunto base puede testearse comparando los resultados obtenidos con dicha base respecto de los resultados obtenidos con una base de mayor tamaño.

El principio de exclusión de Pauli obliga a que la función de onda de todo sistema fermiónico sea antisimétrica frente al intercambio de coordenadas \mathbf{x} , lo que impide que diferentes electrones ocupen un mismo espín-orbital. De este principio se deduce que la función de onda de N electrones más simple que puede generarse sea un producto directo antisimetrizado de N funciones de onda de un electrón, también llamada determinante de Slater. Para un sistema de N electrones, los determinantes de Slater se expresan como

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_P(\mathbf{x}_1) & \chi_L(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_Q(\mathbf{x}_1) \\ \chi_P(\mathbf{x}_2) & \chi_L(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_Q(\mathbf{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_P(\mathbf{x}_N) & \chi_L(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_Q(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \equiv |\chi_P \chi_L \dots \chi_Q\rangle \quad (1.10)$$

El factor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ es el factor de normalización. Este determinante de Slater tiene N electrones ocupando N espín-orbitales ($\chi_P, \chi_L, \dots, \chi_Q$) sin especificar qué electrón está en qué orbital. Nótese que las filas de un determinante de Slater de N electrones están etiquetadas por electrones: primera fila (\mathbf{x}_1), segunda fila (\mathbf{x}_2), etc, y las columnas están etiquetadas por espín-orbitales: primera columna (χ_P), segunda columna (χ_L), etc. Intercambiar las coordenadas de dos electrones corresponde a intercambiar dos filas del determinante de Slater, lo que cambia el signo del determinante. De esta forma, el determinante de Slater cumple el requerimiento del principio de antisimetría. Tener dos electrones ocupando el mismo espín-orbital corresponde a tener dos columnas del determinante iguales, lo que hace que el determinante sea cero. Por lo tanto, no más de un electrón puede ocupar un espín-orbital (principio de exclusión de Pauli).

Dada una base finita de K orbitales espaciales, la cantidad de determinantes de Slater que pueden armarse para un sistema de N electrones está dada por el número combinatorio $\binom{2K}{N}$, el cual expresa también la dimensión del espacio de Hilbert resultante de esta

construcción. Utilizando la fórmula de Stirling se puede demostrar que este número escala exponencialmente con el número de electrones y orbitales de una partícula, a mitad de llenado $\binom{2K}{2} \approx e^{2K\ln(2)}$, lo cual hace que sólo sea posible calcular de forma exacta la solución del problema electrónico para sistemas moleculares pequeños y bases pequeñas.

Un formalismo muy útil a la hora de tratar con sistemas de muchas partículas es el formalismo de la segunda cuantización. Este formalismo hace posible dejar todas las dependencias espaciales explícitas sobre el conjunto de base elegida ya que todos los operadores de muchos cuerpos considerados son proyectados sobre dicha base. Esto hace que la representación de los operadores en segunda cuantización dependa de la base espín-orbitalaria elegida lo que contrasta con el caso de la primera cuantización, donde los operadores son independientes de la base de espín-orbitales, pero dependen explícitamente del número de electrones. A continuación se dará una breve introducción a este formalismo en el caso fermiónico. Una introducción más completa puede encontrarse en [24].

1.2. Segunda cuantización

Dado que el objetivo principal de esta Tesis es el de resolver el problema electrónico, permítasenos reescribir el Hamiltoniano electrónico (1.5) en segunda cuantización. Para ello se lo debe proyectar en la base finita con la que se trabajará. Esta proyección se hace integrando sobre todas las dependencias espaciales y de espín los distintos operadores de muchos cuerpos que lo componen

$$h_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{x}|} \right) \chi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (1.11)$$

$$g_{ijkl} = \int \int \frac{\chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_k^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (1.12)$$

siendo h_{ij} y g_{ijkl} integrales mono- y bielectrónicas en la notación $\langle 11|22 \rangle$.

Se puede demostrar que en el caso de bases reales se satisfacen las siguientes simetrías

$$h_{ij} = h_{ji} \quad (1.13)$$

$$g_{ijkl} = g_{klji} = g_{ijlk} = g_{jilk} = g_{jikl} = g_{lkij} = g_{lkji} = g_{klji} \quad (1.14)$$

Luego, el Hamiltoniano electrónico (1.5) en segunda cuantización se escribe según

$$\hat{H} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j \quad (1.15)$$

donde \hat{a}_i^\dagger es un operador que crea un electrón en el orbital i -ésimo, llamado de creación, mientras que \hat{a}_i es un operador que destruye un electrón en dicho orbital, llamado de aniquilación.

$$\hat{a}_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (1.16)$$

$$\hat{a}_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (1.17)$$

En el contexto de este formalismo las propiedades de antisimetría de la función de onda fermiónica vienen dadas por las propiedades algebraicas que satisfacen estos operadores

$$\{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0 \quad \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = 0 \quad \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j\} = \delta_{ij} \quad (1.18)$$

Notar que el principio de exclusión de Pauli está manifestado en la primera relación de anticomutación en el caso $i = j$.

Para definir un determinante de Slater en este formalismo se introduce el estado vacío $|vac\rangle$ el cual representa el estado del sistema que no contiene partículas. Se puede construir entonces cualquier estado del sistema aplicando una sucesión de operadores de creación sobre él

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \dots \hat{a}_l^\dagger |vac\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (1.19)$$

Está claro que

$$\hat{a}_i |vac\rangle = 0 \quad (1.20)$$

De aquí se deduce el operador número de ocupación, \hat{N}_i , de gran relevancia en este formalismo, cuya formulación está dada por

$$\hat{N}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad (1.21)$$

Dicho operador permite contabilizar el número de partículas presentes en el espín-orbital i -ésimo

$$\hat{N}_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = k_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (1.22)$$

donde el autovalor k_i toma el valor 1 ó 0 dependiendo de la ocupación/desocupación electrónica de dicho espín-orbital. Mas aún, si en (1.21) se realiza una suma sobre la totalidad de estados espín-orbitales

$$\hat{N} = \sum_i \hat{N}_i \quad (1.23)$$

se obtiene un operador conocido como operador número de partículas, \hat{N} , que da cuenta de la cantidad total de fermiones presentes en un estado

$$\hat{N} |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle = N |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (1.24)$$

Permitasenos concluir notando que el Hamiltoniano N -electrónico (1.15) no depende del espín por lo que la parte espacial y de espín de los espín-orbitales son independientes entre sí, pudiendo reescribir al mismo según

$$\hat{H} = \sum_{\sigma} \sum_{ij} h_{i\sigma j\sigma} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\tau} \sum_{ijkl} g_{i\sigma j\sigma k\tau l\tau} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{k\tau}^\dagger \hat{a}_{l\tau} \hat{a}_{j\sigma} \quad (1.25)$$

donde se indica en forma explícita la componente de espín de los espín-orbitales involucrados en la expresión.

Esta claro que las relaciones elementales de anticonmutación de los operadores de

creación y destrucción se vuelven entonces

$$\{\hat{a}_{i\sigma}^\dagger, \hat{a}_{j\tau}\} = \delta_{ij}\delta\sigma\tau \quad (1.26)$$

$$\{\hat{a}_{i\sigma}^\dagger, \hat{a}_{j\tau}^\dagger\} = 0 \quad (1.27)$$

$$\{\hat{a}_{i\sigma}, \hat{a}_{j\tau}\} = 0 \quad (1.28)$$

1.3. Metodologías para la resolución de la ecuación de Schrödinger

1.3.1. Aproximación de Hartree-Fock

Una simple aproximación para hallar la solución de la ecuación de Schrödinger asociada a un Hamiltoniano electrónico es la aproximación de Hartree-Fock, la cual, además, suele constituir el primer paso hacia aproximaciones más precisas como aquellas tratadas en esta Tesis.

Dado un Hamiltoniano electrónico \hat{H} , consideremos su descomposición espectral

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (1.29)$$

donde $\{\Psi_i\}$ forma una base ortonormal y completa y E_i son los autovalores reales que pueden ser ordenados ascendentemente como

$$E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_R \dots \quad (1.30)$$

El principio variacional asegura que, dada una función de onda de prueba $\tilde{\Psi}$, el valor medio del operador Hamiltoniano $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle$, es un límite superior de la energía exacta E_0 del estado fundamental $|\Psi_0\rangle$, es decir

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \geq E_0 \quad (1.31)$$

donde la igualdad sólo se cumple si $|\tilde{\Psi}\rangle \equiv |\Psi_0\rangle$. Una medida de la calidad de la función de onda puede ser entonces su energía; mientras menor sea la energía, mejor será la función de onda aproximada.

La función de onda más simple que describe un sistema de N electrones es un único determinante de Slater

$$|\tilde{\Psi}\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_N\rangle \quad (1.32)$$

La flexibilidad variacional de una función de onda unideterminantal radica en la elección de los espín-orbitales. Para hallar los espín-orbitales óptimos, se resuelve la ecuación de Hartree-Fock

$$\hat{f}(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \epsilon\chi(\mathbf{x}_i) \quad (1.33)$$

donde $\hat{f}(i)$ es un operador efectivo de un electrón conocido como operador de Fock

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (1.34)$$

y $v^{HF}(i)$ es el potencial de campo medio que experimenta el electrón i -ésimo debido a los electrones restantes.

La esencia de la aproximación de Hartree-Fock radica en reemplazar el complicado problema de muchos electrones por un problema efectivo de un sólo electrón en el cual la repulsión electrón-electrón es tratada de manera promediada. La ecuación de Hartree-Fock es no lineal y debe resolverse iterativamente. El procedimiento para resolver dicha ecuación es conocido como método de campo autoconsistente (SCF) ya que el potencial de Hartree-Fock $v^{HF}(i)$ experimentado por el i -ésimo electrón depende de los espín-orbitales de los demás electrones, haciendo que el operador de Fock dependa de sus propias autofunciones.

La idea básica del método SCF es simple. Partiendo de una propuesta inicial (*guess*) de espín-orbitales se calcula el potencial de campo medio efectivo v^{HF} que siente cada electrón y luego se resuelve la ecuación (1.33) obteniendo una nueva base de espín-orbitales. Usando estos nuevos espín-orbitales se calcula el nuevo potencial de campo medio y se resuelve nuevamente (1.33), lo que se repite hasta alcanzar convergencia (es decir, hasta que v^{HF} no cambie y los espín-orbitales utilizados para construir el operador de Fock sean sus

propias autofunciones). La solución del problema de autovalores de Hartree-Fock (1.33) conduce a un conjunto ortonormal de espín-orbitales $\{\chi_k\}$ con energías orbitalarias $\{\epsilon_k\}$. Los N espín-orbitales de menor energía son los llamados espín-orbitales ocupados y el determinante de Slater formado por ellos es la función de onda de Hartree-Fock, mejor aproximación variacional unideterminantal al estado fundamental del sistema

$$|\tilde{\Psi}_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_a\chi_b\dots\chi_N\rangle \quad (1.35)$$

Los miembros restantes de la base de espín-orbitales $\{\chi_k\}$ son los llamados espín-orbitales virtuales.

En principio, al igual que para la ecuación de Schrödinger electrónica, la ecuación de Hartree-Fock (1.33) tiene infinitas soluciones e infinitos espín-orbitales virtuales. En la práctica la ecuación de Hartree-Fock es resuelta introduciendo un conjunto finito de K funciones espaciales $\{\Phi_\mu(\mathbf{r})\}$ generando $2K$ espín-orbitales, K con espín α y K con espín β y obteniendo N espín-orbitales ocupados y $2K - N$ espín-orbitales virtuales.

1.3.2. Metodologías de Interacción de Configuraciones

Permítasenos considerar el método de interacción de configuraciones (CI), mediante el cual es posible obtener descripciones correladas de los sistemas fermiónicos. La idea básica es diagonalizar el Hamiltoniano electrónico en una base de funciones de N electrones formada por determinantes de Slater. En otras palabras, se representa a las funciones de onda exactas como combinaciones lineales de funciones de prueba de N electrones utilizando el método variacional lineal. Si la base fuera completa, se obtendrían las energías exactas no sólo del estado fundamental sino también de todos los estados excitados del sistema. En principio, CI proporciona entonces una solución exacta del problema de muchos electrones. En la práctica, sin embargo, sólo es posible manejar un conjunto finito de funciones de prueba de N electrones; en consecuencia, CI sólo proporciona límites superiores a las

energías exactas. Con el objetivo de obtener un conjunto adecuado de funciones de prueba de N electrones, se considera un conjunto finito de base de un electrón formado por $2K$ espín-orbitales $\{\chi_i\}$ mediante el cual es posible construir $\binom{2K}{N}$ determinantes de Slater N -electrónicos diferentes. Desafortunadamente, incluso si se tratan moléculas pequeñas considerando conjuntos de bases de un electrón de tamaño moderado, el número de determinantes de N electrones es extremadamente grande. Por lo tanto, aún utilizando una base finita de un electrón, normalmente es necesario truncar las funciones de prueba de alguna manera y utilizar sólo una fracción de todas las posibles funciones de N electrones seleccionadas según cierto criterio de jerarquización. A continuación se presentan dos jerarquizaciones posibles.

1.3.2.1. Jerarquización por excitación a partir de una referencia

Una forma de clasificar a los determinantes de Slater es a partir de su grado de excitación respecto a un determinante de Slater de referencia que, por lo general, suele ser el estado unideterminantal de Hartree-Fock, aunque es posible considerar cualquier otro determinante del conjunto base. El grado de excitación, en términos de espín-orbitales, de un determinante de Slater dado con respecto a un determinante de referencia (*ref*) puede evaluarse haciendo uso del siguiente operador

$$\hat{X}_{exc} = \hat{N} - \sum_{i\alpha \in ref} \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{i\alpha} - \sum_{i\beta \in ref} \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{i\beta} \quad (1.36)$$

Se puede observar que el valor propio de este operador sobre un estado determinantal $|\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle$ es igual a la diferencia en ocupaciones espín-orbitalarias entre dicho determinante y aquel de referencia

$$\hat{X}_{exc} |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = X_{exc} |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (1.37)$$

Luego, la función de onda exacta $|\Psi_0\rangle$ puede expresarse según este criterio de clasificación como

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{X_{exc}} \left(\sum_{\Lambda(X_{exc})} C_\Lambda |\Lambda\rangle \right) \quad (1.38)$$

o, lo que es lo mismo,

$$|\Psi_0\rangle = c_0 |\tilde{\Psi}_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\tilde{\Psi}_a^r\rangle + \sum_{a < b, r < s} c_{ab}^{rs} |\tilde{\Psi}_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a < b < c, r < s < t} c_{abc}^{rst} |\tilde{\Psi}_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (1.39)$$

donde $|\tilde{\Psi}_a^r\rangle$ es el determinante resultante de realizar una excitación simple respecto del estado de referencia $|\tilde{\Psi}_0\rangle$ en el que el electrón que estaba ocupando el espín-orbital χ_a fue excitado a un espín-orbital virtual χ_r , $|\tilde{\Psi}_{ab}^{rs}\rangle$ representa el determinante resultante de permitir excitaciones dobles respecto del estado de referencia en el que los electrones que ocupaban los espín-orbitales χ_a y χ_b fueron excitados a los espín-orbitales virtuales χ_r y χ_s y así continuando para el resto de excitaciones. En esta Tesis designaremos CI(n) al subespacio formado por todos los determinantes cuyo máximo grado de excitación respecto del estado de referencia es n . En el caso en que el grado de excitación n sea tal que se logre acceder a todos los determinantes que conforman la base finita con la que se eligió trabajar, el subespacio generado se conoce como espacio de interacción de configuraciones completas (FCI). Queda claro que los subespacios CI satisfacen $CI(i) \subset CI(j)$ si $j > i$.

Esta jerarquización puede ser llevada a cabo por espín-orbitales (1.8) del tipo α y β que tengan parte espacial idéntica, lo que es denominado como un método restricto (R), o partes espaciales que no necesariamente lo sean, método conocido como irrestricto (U). Designaremos al método que sólo considere un único determinante Slater en la expansión de la función de onda de prueba, es decir, que la misma se expanda por $|\tilde{\Psi}_0\rangle$, RCI(0) o UCI(0); el que considere adicionalmente los determinantes del tipo $|\tilde{\Psi}_a^r\rangle$ en la expansión será identificado como RCI(1) o UCI(1); el que además considere los determinantes del tipo $|\tilde{\Psi}_{ab}^{rs}\rangle$ será RCI(2) o UCI(2) y así sucesivamente.

Los métodos basados en el grado de excitación han sido calificados como más eficientes para describir sistemas que presentan correlación esencialmente dinámica, esto

es, aquellos que pueden describirse de manera precisa considerando una única referencia unideterminantal como función de onda de orden cero en la expansión del estado bajo estudio. [19, 20] Esto se debe a que, en la aproximación inicial a la metodología CI se añadirían secuencialmente excitaciones monoelectrónicas relativas al estado de referencia (uno o múltiples determinantes). Esto está condicionado a los orbitales ocupados y virtuales de referencia. Luego, la validez de este enfoque depende en gran medida de lo dominante que sea el estado de referencia en la expansión del estado que se desea caracterizar. Los sistemas donde no existe un determinante dominante (se puede optar por una referencia multideterminantal) o que están fuertemente correlacionados, pueden perder una cantidad significativa de correlación cuando se hace esta distinción. Esto motiva el desarrollo de un enfoque diferente, en el que se incluyen estados excitados basados en el número cuántico de precedencia, que es una medida del desapareamiento electrónico presente en un estado.

1.3.2.2. Jerarquización por número de precedencia

Una clasificación alternativa de un subespacio CI puede llevarse a cabo mediante el número de precedencia de sus elementos determinantales. Se llama número de precedencia a la cantidad de electrones desapareados en un determinante de Slater. El operador número de precedencia, en una formulación libre de espín, se expresa como

$$\begin{aligned}
 \hat{\Omega} &= \sum_i^K \hat{\Omega}_i \\
 &= \sum_i^K \left(\sum_{\sigma} \hat{a}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{i\sigma} - \sum_{\sigma\tau} \hat{a}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{i\tau}^{\dagger} \hat{a}_{i\tau} \hat{a}_{i\sigma} \right) \\
 &= \sum_i^K (\hat{N}_{i\alpha} + \hat{N}_{i\beta} - 2\hat{N}_{i\alpha}\hat{N}_{i\beta}) \\
 &= \sum_i^K (\hat{N}_{i\alpha} - \hat{N}_{i\beta})^2
 \end{aligned} \tag{1.40}$$

Se puede observar que el valor propio de este operador sobre un estado determinantal $|\chi_i\chi_k\dots\chi_l\rangle$ es igual a la diferencia entre el número de electrones N y el número de electrones en orbitales doblemente ocupados en ese determinante, que es igual al número de electrones

no apareados en él.

$$\begin{aligned}\hat{\Omega} |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle &= \Omega |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= \sum_i^K |k_{i\alpha} - k_{i\beta}| |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle\end{aligned}\quad (1.41)$$

Esto se desprende al considerar que $k_{i\sigma}$ cuenta la cantidad de electrones (0 ó 1) que hay en el orbital espacial i con espín σ de forma que $|k_{i\alpha} - k_{i\beta}|$ será cero si el orbital espacial está doblemente ocupado (o vacío) y 1 si está simplemente ocupado.

La caracterización de la precedencia de un determinante conduce de manera natural a un enfoque CI secuencial basado en este número al incluir determinantes en la expansión de las funciones de prueba que conformen los diversos subespacios según su número de precedencia. Luego, la función de onda exacta $|\Psi_0\rangle$ puede expresarse siguiendo este criterio de clasificación como

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{\Omega} \left(\sum_{\Lambda(\Omega)} C_{\Lambda} |\Lambda\rangle \right) \quad (1.42)$$

donde $|\Lambda(\Omega)\rangle$ son los elementos determinantales del conjunto base que presentan número de precedencia Ω .

Entre los métodos CI que expresan las funciones de onda mediante expansiones de determinantes de Slater seleccionados según su número de precedencia, el método de interacción de configuraciones doblemente ocupadas (DOCI), que resulta ser el más simple dentro de este marco de trabajo, ha demostrado ser un procedimiento extremadamente útil [25–30]. La técnica DOCI se ha revelado como un tratamiento exitoso para describir sistemas fuertemente correlacionados que muestran correlación estática, bajo un coste computacional menor que el requerido en el método de interacción de configuraciones completas. Sin embargo, este tratamiento es menos eficiente a la hora de tratar la correlación dinámica. Dentro de la metodología DOCI, los determinantes de Slater que expanden las funciones de onda de N electrones poseen un número de precedencia nulo, es decir, todos los electrones están apareados. El apareamiento de orbitales puede realizarse mediante espín-orbitales con partes espaciales idénticas, lo que se ha denominado método de inter-

acción de configuraciones doblemente ocupadas restricto (RDOCI) o, alternativamente, los pares de orbitales pueden estar constituidos por espín-orbitales con partes espaciales diferentes; este tratamiento se ha denominado interacción de configuraciones doblemente ocupadas irrestricto (UDOCI).

1.3.3. Operador Dispersion

En general, todos los esquemas de minimización basados en la energía se enfrentan al problema del *colapso variacional*, en el que la optimización variacional tiende a encontrar la solución de menor energía de una simetría dada. Esto impide que dichas metodologías sean capaces de acceder a estados electrónicamente excitados debido al carácter de mínimo local que presentan respecto del estado fundamental. Este inconveniente, que limita la aplicación del método de minimización de la energía, puede superarse realizando la minimización de la varianza o dispersión de energía en lugar de la propia energía.

El operador de dispersión $\hat{D}(\hat{H}, \lambda)$ correspondiente a un Hamiltoniano N -electrónico \hat{H} se define como

$$\hat{D}(\hat{H}, \lambda) = (\hat{H} - \lambda \hat{I})^2 \quad (1.43)$$

donde λ es un parámetro real e \hat{I} es el operador identidad. La minimización del valor medio del operador de dispersión $\hat{D}(\hat{H}, \lambda)$ como una función del parámetro λ lleva a la determinación de los ceros de dicho operador. Estos, a su vez, proporcionan los vectores propios (o una combinación lineal arbitraria en el caso degenerado) y autovalores del Hamiltoniano \hat{H} . Por lo tanto, la búsqueda de los puntos que satisfacen $\langle (\hat{H} - \lambda \hat{I})^2 \rangle = 0$ proporciona las soluciones de la ecuación de Schrödinger correspondiente al Hamiltoniano electrónico [31].

Consideremos el espectro de \hat{H}

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad 1 \leq i \leq R \quad (1.44)$$

donde $\{\Psi_i\}$ forma una base ortonormal y completa y E_i son autovalores reales que pueden

ser ordenados ascendentemente como

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_R \quad (1.45)$$

La expansión de una función de onda arbitraria $\tilde{\Psi}$ en términos de los elementos de la base $\{\Psi_i\}$ está dada por $|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i^R c_i |\Psi_i\rangle$ donde $\sum_i |c_i|^2 = 1$. Tomando el valor de expectación del operador de dispersión de dicho Hamiltoniano sobre el estado $\tilde{\Psi}$, se sigue que

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{D} | \tilde{\Psi} \rangle &= \sum_{ij}^R c_i^* c_j \langle \Psi_i | (\hat{H} - \lambda I)^2 | \Psi_j \rangle \\ &= \sum_{ij}^R c_i^* c_j (E_j - \lambda)^2 \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \\ &= \sum_i^R |c_i|^2 (E_i - \lambda)^2 \end{aligned} \quad (1.46)$$

A partir de esta expresión se puede calcular el mínimo del valor medio del operador de dispersión $\hat{D}(\hat{H}, \lambda)$. Como todas las autoenergías E_i y λ son valores reales fijos, variar sobre todas las funciones de onda arbitrarias $\tilde{\Psi}$ posibles equivale a variar los coeficientes c_i . Ordenando los índices i para tener $(E_i - \lambda)^2$ en orden ascendente

$$(E_{i_1} - \lambda)^2 \leq (E_{i_2} - \lambda)^2 \leq (E_{i_3} - \lambda)^2 \leq \dots \leq (E_{i_R} - \lambda)^2 \quad (1.47)$$

y considerando que $|c_{i_p}|^2$ y $(E_{i_p} - \lambda)^2$ son cantidades no negativas para $1 \leq p \leq R$, se tiene que

$$\begin{aligned} \min_{\tilde{\Psi}} \langle \tilde{\Psi} | \hat{D}(\hat{H}, \lambda) | \tilde{\Psi} \rangle &= \min_{c_i, \sum |c_i|^2 = 1} \sum_i^R |c_i|^2 (E_i - \lambda)^2 \\ &= \min_{c_{i_p}, \sum |c_{i_p}|^2 = 1} \sum_{i_p}^R |c_{i_p}|^2 (E_{i_p} - \lambda)^2 \\ &\geq \min_{c_{i_p}, \sum |c_{i_p}|^2 = 1} \sum_{i_p}^R |c_{i_p}|^2 (E_{i_1} - \lambda)^2 \\ &= (E_{i_1} - \lambda)^2 \end{aligned} \quad (1.48)$$

El mínimo valor se alcanza fijando $c_{i_1} = 1$ y $c_{i_p} = 0$, ($1 < p \leq R$). Así, el valor

$\min_{\tilde{\Psi}} \langle \tilde{\Psi} | \hat{D}(\hat{H}, \lambda) | \tilde{\Psi} \rangle$ es igual al menor valor de $(E_i - \lambda)^2$ entre los E'_i s ($1 \leq i \leq R$). Sustituyendo $c_{i_1} = 1$ y $c_{i_p} = 0$, ($1 < p \leq R$) en la expansión de una función de onda arbitraria en términos de la base $\{\Psi_i\}$ se tiene que $|\tilde{\Psi}\rangle = |\Psi_{i_1}\rangle$. Luego, Ψ_{i_1} no solo es el estado que minimiza $\hat{D}(\hat{H}, \lambda)$ sino que también es un autoestado del operador \hat{H} .

Cuando las funciones de onda de prueba $|\tilde{\Psi}\rangle$ son los autoestados del Hamiltoniano \hat{H} la representación gráfica de los valores de $\langle \hat{D}(\hat{H}, \lambda) \rangle = \langle \tilde{\Psi} | (\hat{H} - \lambda)^2 | \tilde{\Psi} \rangle$ en función de λ proporciona un conjunto de paráolas conectadas en donde los valores λ correspondientes a los vértices de las mismas coinciden con los autovalores del Hamiltoniano \hat{H} . Analogamente, al graficar el valor medio de \hat{H} usando el estado $\tilde{\Psi}$ que minimiza $\hat{D}(\hat{H}, \lambda)$ en función de λ se tiene una función escalonada con valor E_1 para $\lambda < (E_1 + E_2)/2$, E_i para $\lambda \in [(E_{i-1} + E_i)/2, (E_i + E_{i+1})/2]$ para $1 < i < R$, y E_R para $\lambda > (E_R + E_{R-1})/2$ [10, 31]. En el caso de funciones de onda aproximadas, el método conduce a quasi-paráolas cuyos mínimos locales pueden identificarse como energías aproximadas. Notar que la minimización de la dispersión de energía con un objetivo energético directo especificado a través de un único parámetro λ (que es una estimación de la energía de dicho estado) permite, en principio, encontrar todos los estados (excitados o no) tratándolos en igualdad de condiciones. Esto contrasta con lo que sucede en los métodos de minimización basados en energía, ya que, si bien es fácil extender el principio variacional que asegura una cota superior de la energía exacta del estado fundamental al resto de los estados cuyas energías resulten ser las más bajas de una determinada simetría, sea espacial, de espín, u otra existente, el acceder a cada uno de estos estados requiere diagonalizar el Hamiltoniano en subespacios ortogonales a estados predeterminados. Por el contrario, el uso de la técnica de dispersión permite el acceso de forma directa explorando los valores de mínima dispersión de energía en un intervalo de energías adecuado a la zona de interés del espectro mediante el parámetro λ . La concentración de todos los grados de libertad en un único parámetro λ supone una reducción significativa de la dimensión del espacio de exploración, lo que hace a esta última técnica numéricamente conveniente.

En esta Tesis aproximamos las funciones de onda de prueba por funciones de onda resultantes de metodologías del tipo CI(n), donde n es el grado de excitación más alto respecto a una referencia, así como por aquellas del tipo DOCI, que poseen un número de

precedencia nulo. Denominamos como σ -RCI(n) y σ -UCI(n) a los métodos que realizan una minimización de la dispersión mediante los esquemas CI(n) restricto e irrestricto respectivamente, mientras que las siglas σ -RDOCI y σ -UDOICI se utilizan para denominar a aquellos métodos de minimización de la dispersión basados en los esquemas DOCI restricto e irrestricto, respectivamente.

1.3.4. Optimización de base

Se sabe que los métodos de interación de configuraciones fundamentados en expansiones determinantales de funciones de onda N-electrónicas seleccionadas a través de la jerarquización por grado de excitación o precedencia resultan ser dependientes de la base orbitalaria. Cualquier transformación unitaria de la base de orbitales conduce a diferentes esquemas de apareamiento o excitaciones desde una referencia y, en consecuencia, a diferentes resultados. Esta ambigüedad puede eliminarse realizando transformaciones unitarias de la base de forma que se alcancen valores mínimos de, por ejemplo, energía [32,33].

1.3.4.1. Transformaciones orbitalarias

1.3.4.1.1. Transformaciones espaciales y de espín

Para transformar un conjunto de $2K$ espín-orbitales ortonormales $\{\chi_i\}$ es necesaria una matriz de transformación W de $2K \times 2K$ elementos de forma que

$$\chi'_i = \sum_j^{2K} \chi_j W_{ji} \quad (1.49)$$

Suponiendo que los índices están ordenados según el espín de cada espín-orbital, la matriz de transformación W consiste en dos bloques de $K \times K$, W^α y W^β .

$$W = \left[\begin{array}{c|c} W^\alpha & 0 \\ \hline 0 & W^\beta \end{array} \right] \quad (1.50)$$

En el caso restricto, donde un espín-orbital α comparte parte espacial con uno β , $W^\alpha = W^\beta$. Los operadores elementales del formalismo de segunda cuantización \hat{a}_i^\dagger y \hat{a}_i se transforman entonces según [34]

$$\hat{d}_{i\sigma}^\dagger = \sum_j \hat{a}_{j\sigma}^\dagger W_{ji}^\sigma \quad (1.51)$$

$$\hat{d}_{i\sigma} = \sum_j \hat{a}_{j\sigma} W_{ji}^{\sigma*} \quad (1.52)$$

Por lo tanto, las relaciones elementales de anticonmutación se transforman como

$$\{\hat{d}_{i\sigma}^\dagger, \hat{d}_{j\tau}\} = \delta_{\sigma\tau} \sum_{rs} \{\hat{a}_{r\sigma}^\dagger, \hat{a}_{s\tau}\} W_{ri}^\sigma W_{sj}^{\tau*} \quad (1.53)$$

$$\{\hat{d}_{i\sigma}^\dagger, \hat{d}_{j\tau}^\dagger\} = \{\hat{d}_{i\sigma}, \hat{d}_{j\tau}\} = \{\hat{a}_{i\sigma}^\dagger, \hat{a}_{j\tau}^\dagger\} = \{\hat{a}_{i\sigma}, \hat{a}_{j\tau}\} = 0 \quad (1.54)$$

1.3.4.1.2. Rotaciones Orbitalarias

Las rotaciones de orbitales se realizan mediante transformaciones unitarias. En este caso la matriz de transformación general W se reduce a una matriz unitaria U , i.e., $UU^\dagger = U^\dagger U = I$ siendo I la matriz identidad, y las relaciones elementales de anticonmutación se mantienen

$$\{\hat{d}_{i\sigma}^\dagger, \hat{d}_{j\tau}\} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \quad (1.55)$$

Se sabe que una matriz unitaria puede ser generada por una matriz anti-hermítica κ de la siguiente manera

$$U = e^{-\kappa} \quad (1.56)$$

con $\kappa^\dagger = -\kappa$ generadora de la rotación, por lo que es posible expresar los operadores de creación y destrucción transformados en la nueva base como

$$\hat{d}_{i\sigma}^\dagger = e^{-\hat{\kappa}} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger e^{\hat{\kappa}} \quad (1.57)$$

$$\hat{d}_{i\sigma} = e^{-\hat{\kappa}} \hat{a}_{i\sigma} e^{\hat{\kappa}} \quad (1.58)$$

donde $\hat{\kappa} = \sum_\sigma \sum_{pq}^K \kappa_{pq}^\sigma \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma}$ es el generador de rotaciones orbitalarias.

Debido a que cualquier estado puede ser expresado como producto de operadores de creación (1.19) aplicados sobre el estado vacío, para un dado estado $|\Psi\rangle$ se puede escribir su correspondiente estado transformado $|\Psi'\rangle$ como

$$|\Psi'\rangle = e^{-\hat{\kappa}} |\Psi\rangle \quad (1.59)$$

y considerando, como es de esperarse, que el estado vacío es invariante frente a rotaciones

$$|vac'\rangle = e^{-\hat{\kappa}} |vac\rangle = |vac\rangle \quad (1.60)$$

Expresando cada operador elemental y cada orbital en la base antigua transformada es posible calcular el valor medio del Hamiltoniano:

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (1.61)$$

donde

$$\hat{H}' = \sum_{ij}^{2K} h'_{ij} \hat{d}_i^\dagger \hat{d}_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^{2K} g'_{ijkl} \hat{d}_i^\dagger \hat{d}_k^\dagger \hat{d}_l \hat{d}_j \quad (1.62)$$

siendo h'_{ij} y g'_{ijkl} las integrales mono- y bi-electrónicas con respecto a la nueva base rotada.

Usando (1.49), (1.51) y (1.52) se puede demostrar que

$$\hat{H}' = \hat{H} \quad (1.63)$$

Luego

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi | e^{\hat{\kappa}} \hat{H} e^{-\hat{\kappa}} | \Psi \rangle \quad (1.64)$$

donde

$$e^{\hat{\kappa}} \hat{H} e^{-\hat{\kappa}} = \sum_{ij}^{2K} h'_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^{2K} g'_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j \quad (1.65)$$

es el Hamiltoniano original en donde se reemplazan las integrales mono y bielectrónicas por sus correspondientes valores en la nueva base molecular rotada.

1.3.4.1.3. Rotaciones de Jacobi

Con el fin de rotar los orbitales moleculares para realizar una optimización de base orbitalaria se llevan a cabo una secuencia de rotaciones de Jacobi. Una rotación de Jacobi es una transformación unitaria (ortogonal) sobre un subespacio bidimensional lineal de un espacio $2K$ -dimensional. Para la rotación de dos espín-orbitales, la matriz de transformación se escribe:

$$J^{ij}(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & & & & & \\ & \ddots & & & & \\ & & 1 & & & \\ & & & \cos\theta & \cdots & \sin\theta \\ & & & & 1 & \\ & & & \vdots & \ddots & \vdots \\ & & & & & 1 \\ & & & -\sin\theta & \cdots & \cos\theta \\ & & & & & 1 \\ & & & & & \ddots \\ & & & & & 1 \end{bmatrix} \quad (1.66)$$

donde los cosenos y senos aparecen en las i -ésimas y j -ésimas filas y columnas correspondientes a los espín-orbitales rotados. Debido a que en general no se permiten las mezclas de espín, es decir, proyecciones de espín diferentes a $\pm 1/2$, se definen $J^{ij\alpha}(\theta)$ y $J^{ij\beta}(\theta)$ como las transformaciones sobre los espín-orbitales que contienen los bloques de matrices de transformación espacial $J^{IJ\alpha}(\theta)$ y $J^{IJ\beta}(\theta)$ respectivamente.

$$J^{ij\alpha}(\theta) = \left[\begin{array}{c|c} J^{IJ\alpha}(\theta) & 0 \\ \hline 0 & I \end{array} \right] \quad J^{ij\beta}(\theta) = \left[\begin{array}{c|c} I & 0 \\ \hline 0 & J^{IJ\beta}(\theta) \end{array} \right] \quad (1.67)$$

1.3.4.2. Recocido simulado

En esta Tesis el algoritmo utilizado para llevar a cabo la optimización orbitalaria es el de recocido simulado (SA). El recocido simulado es un método probabilístico introducido por Kirkpatrick [35] para encontrar mínimos globales de una función de coste que puede poseer varios mínimos locales. Para ello, se emula el proceso físico en el que un sólido se enfriá gradualmente y acaba congelándose en una configuración de energía mínima. Este método funciona especialmente bien cuando hay muchos mínimos locales de energía. En nuestro caso, la función de coste es aquella de la dispersión de energía, lo que permite poner en pie de igualdad el tratamiento de optimización para estados fundamental y excitados de un sistema N -electrónico. En la Figura 1.1 se muestra un diagrama de flujo del proceso SA que se detalla a continuación:

1. Se lleva a cabo una secuencia de rotaciones elementales de Jacobi entre pares de orbitales seleccionados aleatoriamente sobre un ángulo θ elegido al azar. Los ángulos de rotación se eligen de una distribución normal alrededor de cero, limitada en el intervalo $[-\theta_{max}, \theta_{max}]$. Las integrales mono- y bi-electrónicas en la ec. (1.11) son transformadas a la nueva base de orbitales.
2. Se forma la representación matricial del operador Hamiltoniano del sistema de N electrones usando las integrales calculadas en la nueva base orbitalaria.
3. Se construye la representación matricial del operador dispersor $\hat{D}(\hat{H}, \lambda) = (\hat{H} - \lambda)^2$ y se la proyecta al subespacio CI considerado.
4. Se diagonaliza la matriz de dispersión proyectada extrayendo el valor mínimo de dispersión, la correspondiente función de onda y su energía electrónica, $E_{el} = \langle \hat{H} \rangle$.
5. El valor de mínima dispersión obtenido, D_{nueva} , es comparado con aquel resultante de la configuración orbitalaria anterior, D_{vieja} . La nueva base es entonces, en función de su dispersión, aceptada o rechazada con una cierta probabilidad en función de una "temperatura", T .
6. Si $D_{nueva} < D_{vieja}$ se acepta el cambio de base en las funciones orbitalarias. Si

$D_{nueva} \geq D_{vieja}$, se genera un número aleatorio $R_{0,1}$ entre cero y uno, y si se cumple

$$R_{0,1} < \frac{e^{\frac{D_{vieja} - D_{nueva}}{T}}}{e^{\frac{D_{vieja} - D_{nueva}}{T}} + 1}$$

el cambio de base también es aceptado. Esto significa que la dispersión puede aumentar ocasionalmente lo que le permitirá escapar de los mínimos locales.

7. Luego de cada paso i , la temperatura T y θ_{max} se reducen para el siguiente paso $i + 1$

$$T^{i+1} = T^i \delta T \quad \theta_{max}^{i+1} = \theta_{max}^i \delta \theta$$

donde δT y $\delta \theta$ son las razones a las cuales lo hacen.

8. Al final de cada ciclo se comprueban dos criterios de convergencia: *¿Se alcanzó el número máximo de ciclos?*, *¿se alcanzó el número máximo de iteraciones consecutivas no aceptadas?* y en caso de que alguna sea afirmativa el proceso se detiene. En caso contrario se repite el procedimiento.

Según se ha visto [36], una buena elección de parámetro de temperatura inicial es $T = 0.5 E_h^2$ con $\delta T = 0.99$ y para θ_{max} un valor inicial óptimo es $\theta_{max} = 1.4 rad$ con $\delta \theta = 0.9999$. Los valores de convergencia utilizados fueron de 20000 iteraciones y 1000 procesos consecutivos no aceptados. Debido a la naturaleza estocástica del método, con el objeto de aumentar las posibilidades de localizar el mínimo global se realizan varios cálculos SA por separado y se selecciona la matriz unitaria y correspondiente dispersión óptima. Luego, se realiza una ejecución SA adicional considerando un parámetro de temperatura T bajo y un ángulo máximo muy pequeño, con el fin de optimizar localmente la base orbitalaria y la función de onda resultante aún más, si cabe.

Notar que en el procedimiento descripto se están llevando a cabo dos optimizaciones (1.68), una para elegir la base ortonormal utilizada en los determinantes de Slater que expanden la función de onda que da lugar al valor mínimo de dispersión llevada a cabo a través de rotaciones de Jacobi, y la otra para hallar los coeficientes que acompañan a los determinantes de Slater en dicha expansión. Esta última se lleva a cabo al diagonalizar

la matriz del operador dispersor proyectada en el subespacio de interés seleccionando el autovector asociado al autovalor de mínima dispersión

$$\min_{\{a\}\{c_i\}} \langle (\hat{H} - \lambda)^2 \rangle = \min_{\{c_i\}} \min_{\{a\}} \sum_{ij} c_i c_j \langle \Lambda_i(a) | (\hat{H} - \lambda)^2 | \Lambda_j(a) \rangle \quad (1.68)$$

donde el conjunto $\{a\}$ hace referencia a los espín-orbitales que conforman los determinantes $|\Lambda_i(a)\rangle$ y c_i son los coeficientes que acompañan a los determinantes que expanden la función de onda de interés, según $|\Psi\rangle = \sum_i c_i |\Lambda_i(a)\rangle$.

Cabe aclarar que el procedimiento presentado puede ser utilizado para minimizar cualquier función de coste, ya sea la dispersión o la propia energía. Como se mencionó en 1.3.3, en esta Tesis trabajaremos con los método σ -CI(n) o σ -DOCI en sus versiones restrictas (R) e irrestrictas (U) que serán comparados con los métodos tradicionales de minimización de energía CI(n) y DOCI en sus respectivas versiones restrictas y no restrictas, descriptos en detalle en [36–39].

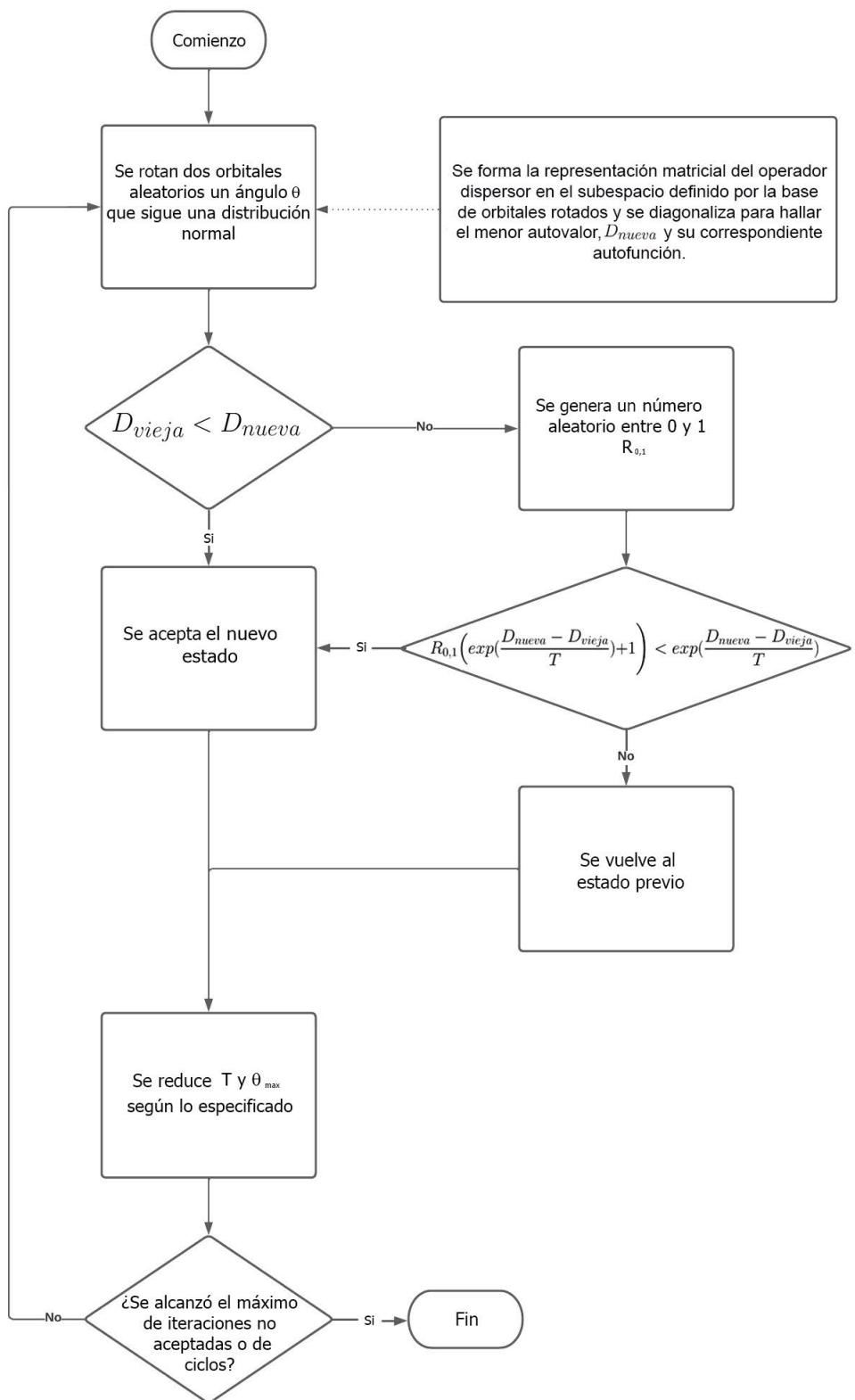


Figura 1.1: Diagrama de flujo del procedimiento de optimización orbitalaria mediante la minimización de la dispersión de energía a través de la técnica del recocido simulado, SA.

Capítulo 2

Resultados y Discusión

En este Capítulo se describe el desarrollo de los cálculos llevados a cabo para hallar estados tanto excitados como fundamentales mediante la minimización de la dispersión de energía con los métodos $\sigma\text{-CI}(n)$ y $\sigma\text{-DOCI}$. Nos hemos restringido a considerar aquellos estados con proyección $S_z = 0$, pues son los compatibles con funciones de precedencia nula. Con el fin de contrastar la eficacia de estos métodos respecto a la de los métodos tradicionales de minimización de energía, en primera instancia analizamos la molécula de hidrógeno, H_2 , pues debido a la simplicidad que presenta este sistema molecular, no solo es posible llevar a cabo los correspondientes cálculos FCI sino también realizar una interpretación asequible de los resultados obtenidos. Las energías electrónicas exactas E_{el} correspondientes a esta molécula en una configuración geométrica de equilibrio bajo una distancia internuclear de $R_{HH} = 0.75 \text{ \AA}$, son las explicitadas en (4.5). Luego, con el objeto de caracterizar la totalidad del espectro electrónico, el intervalo elegido para el parámetro λ correspondiente al operador de dispersión, ec. (1.43), fue $[-2.0, 0.0] E_h$ con un paso de 0.02 E_h , considerándose diferentes niveles de teoría, tanto restrictos como irrestrictos. Además, estudiamos diversas configuraciones geométricas estiradas, proporcionando la determinación de las correspondientes curvas de energía potencial. En segunda instancia, estudiamos sistemas multielectrónicos que muestran correlación del tipo fuerte o estática, como el átomo de berilio o el cluster atómico H_4 en conformaciones geométricas lineales que describen al sistema tanto en equilibrio como fuera de él, bajo un proceso de disociación simétrica, donde un procedimiento de jerarquización basado en el número de

precedencia es considerablemente más adecuado para construir expansiones de interacción de configuraciones compactas que el procedimiento basado en el grado de excitación a partir de una referencia [40]. De hecho, como se mostrará, incluso las funciones de onda de precedencia nula, $\Omega = 0$, son capaces de producir formas cualitativamente correctas de los espectros de ambos sistemas y curvas de energía potencial del último si se utiliza la máxima flexibilidad en los orbitales moleculares recurriendo a la ruptura de simetría de espín (métodos irrestrictos).

En todos los sistemas estudiados se realizó la optimización de base orbitalaria mediante el algoritmo de recocido simulado minimizando la dispersión energética. La base orbitalaria optimizada nos permitió construir la base de determinantes de Slater y con ellos la formación de la matriz de dispersión proyectada en el subespacio generado según la jerarquización elegida. Diagonalizando la matriz dispersora y quedándonos con el auto-estado de menor dispersión obtuvimos los coeficientes de expansión óptimos de la función de onda. Además, en el caso de la molécula de H₂ usando la metodologías σ -CI(0), se llevó a cabo una verificación de los resultados obtenidos realizando la minimización de dispersión considerando todas las rotaciones entre pares de orbitales moleculares de forma de explorar la totalidad del espacio de búsqueda. Cabe destacar que esta comprobación sólo es factible en un sistema simple como lo es el de la molécula de H₂ por el bajo número de parámetros variacionales involucrados y costo computacional necesario para llevar a cabo esta tarea, contrariamente al que costaría en un sistema de mayor número de electrones.

Hay que tener en cuenta la diferencia al tratar con métodos restrictos (R) o irrestrictos (U). Como ya se ha indicado anteriormente, los métodos restrictos son aquellos donde las componentes espaciales de los espín-orbitales moleculares de tipo α y β son iguales mientras que los métodos irrestrictos evitan esta restricción. Esto implica que al realizar la optimización orbitalaria con el algoritmo de recocido simulado, en el caso restricto la estructura de la configuración determinantal de referencia no se vea modificada y por lo tanto mantenga su naturaleza bien de capa cerrada, bien de capa abierta, lo que contrasta con los métodos irrestrictos en los que dicha estructura puede variar, y con ello la propia naturaleza del determinante. Esto hace que la referencia elegida en el caso de jerarquización por excitaciones a partir de una referencia en métodos restrictos sea de absoluta

relevancia.

2.1. Detalles computacionales

Todos los cálculos fueron realizados usando bases atómicas mínimas del tipo STO-3G, para poder disponer de los resultados exactos. Las integrales mono- y bi-electrónicas expresadas en una base de orbitales moleculares canónicos del tipo restrictos, que permiten formular los Hamiltonianos de estos sistemas, se han extraído del paquete computacional PSI4 [41]. Mediante la modificación de los códigos descritos en las refs. [42, 43], se han obtenido funciones de onda a diversos niveles teóricos CI(n) así como DOCI. Por último, hemos diseñado, implementado y aplicado una serie de códigos computacionales que tienen por objeto la evaluación y minimización de la dispersión de energía $\langle \hat{D}(\hat{H}, \lambda) \rangle$ mediante la técnica SA.

2.2. Metodologías basada en excitaciones electrónicas

En las siguientes subsecciones se mostrarán y analizarán los resultados brindados por las metodologías basadas en excitaciones electrónicas a partir de diversas referencias en marcos tanto restrictos como irrestrictos y quedará en evidencia las ventajas de los métodos que minimizan la dispersión energética frente a los que minimizan la energía.

2.2.1. σ -CI(0)

La metodología estudiada en primera instancia es aquella donde el nivel de teoría es unideterminantal. La denominación asignada al método, σ -CI(0), expresa que hay cero (0) excitaciones respecto de la referencia elegida por lo que el estado de referencia jugará un rol

fundamental. Se puede deducir a priori que este método no logrará alcanzar dispersión nula para las funciones de onda resultantes pues las autofunciones exactas del Hamiltoniano (4.5) resultan ser combinación lineal de dos determinantes en el subespacio considerado ($S_z = 0$). Sin embargo, esto no significa que este método no sea útil pues puede servir como primera aproximación para el estado de interés debido al bajo costo computacional que tiene respecto de los demás métodos que se expondrán en las próximas subsecciones.

2.2.1.1. σ -RCI(0)

Para el método restricto, σ -RCI(0), es necesario hacer la distinción entre dos casos diferentes. Los determinantes de Slater que componen las autofunciones del Hamiltoniano asociado a la molécula de H₂ en la base atómica STO-3G (4.5) tienen dos tipos de naturaleza: los del tipo $|a\bar{a}\rangle$, de capa cerrada, como lo son los determinantes de Slater $|1\bar{1}\rangle$ y $|2\bar{2}\rangle$, o los del tipo $|a\bar{b}\rangle$, de capa abierta, como lo son $|1\bar{2}\rangle$ y $|2\bar{1}\rangle$. De acuerdo a las consideraciones mencionadas anteriormente en el caso general, esta distinción juega un papel primordial en el contexto de esta metodología, ya que por considerarse solo excitaciones nulas respecto a una referencia y esto dentro de un marco teórico restricto, es imposible que el tipo de determinante obtenido tras la optimización cambie su naturaleza. Esto impide que se pueda acceder a ciertos estados partiendo de ciertas referencias haciendo que los resultados obtenidos dependan fuertemente de la referencia elegida. Por ejemplo, si se elige una referencia del tipo $|a\bar{a}\rangle$ como lo es $|1\bar{1}\rangle$, mediante las rotaciones orbitalarias implicadas en la optimización de base será posible acceder, eventualmente, al estado $|2\bar{2}\rangle$. Sin embargo, nunca se podrá acceder a estados que involucren determinantes del tipo $|a\bar{b}\rangle$.

Una vez realizada la optimización orbitalaria para cada valor del parámetro λ , será posible acceder a la función de onda determinantal vinculada a la base óptima asociada a esta mínima dispersión y a partir de ella se podrá calcular la energía electrónica así como el valor medio del operador de espín al cuadrado $\langle \hat{S}^2 \rangle$, entre otros, bajo este nivel de teoría.

2.2.1.1.1. σ -RCI(0) con referencia de tipo capa cerrada

La Figura 2.1 muestra el mínimo valor de dispersión en función del parámetro λ obtenido a través de la técnica de recocido simulado con la referencia de capa cerrada $|a\bar{a}\rangle$. Se observan quasi-paráolas en líneas negras cuyos vértices se aproximan a las energías FCI del estado fundamental y más excitado, presentadas en líneas punteadas verticales grises. Esto es razonable ya que en (4.5) vemos que dichos estados están compuestos por determinantes de Slater de naturaleza $|a\bar{a}\rangle$, que son los que admite el método bajo esa referencia, no así los determinantes de Slater que conforman el primer y segundo estado excitado. Ahora bien, aunque el método logra acceder al determinante dominante que compone el estado fundamental, o a aquel que compone el estado mas excitado, no es posible generar la totalidad de determinantes presentes en sus expansiones pues la metodología se basa en una aproximación unideterminantal. Esto se ve reflejado en el hecho de que los mínimos de dispersión no alcanzan valores nulos en ninguno de los dos casos.

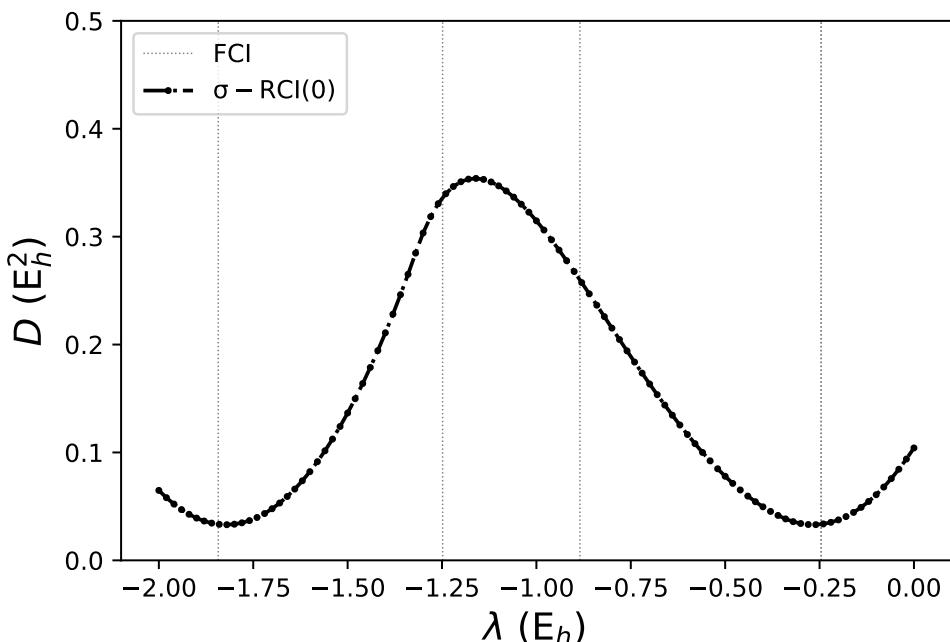


Figura 2.1: Mínima dispersión de energía (cuasi-paráolas negras) en función de λ para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados se obtienen desde el conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimizan la dispersión de energía en un marco restricto con excitación nula respecto de una referencia de naturaleza $|a\bar{a}\rangle$. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises verticales.

2.2.1.1.2. σ -RCI(0) con referencia de tipo capa abierta

Permítasenos ahora explorar el subespacio generado por determinantes de naturaleza de tipo capa abierta, $|a\bar{b}\rangle$. En la Figura 2.2 se muestra el mínimo valor de dispersión en función del parámetro λ obtenido considerando este tipo de referencia en el marco de una teoría restricta unideterminantal. En este caso se observa una única cuasi-párbola (en negro) cuyo vértice está situado entre el primer y segundo estado excitado, siendo por tanto la metodología incapaz de identificar a alguno de ellos. Esta incapacidad se debe al nivel teórico unideterminantal del método y al hecho de que los estados exactos correspondientes al primer y segundo estado excitado (4.5) son de naturaleza intrínsecamente bideterminantal, en los que no se observa dominancia alguna entre los dos determinantes que componen sus expansiones, como sucede con el estado fundamental y más excitado identificados anteriormente. Por otro lado, y debido a la imposibilidad de modificar la naturaleza de la referencia, que en este caso es del tipo capa abierta, el método tam-

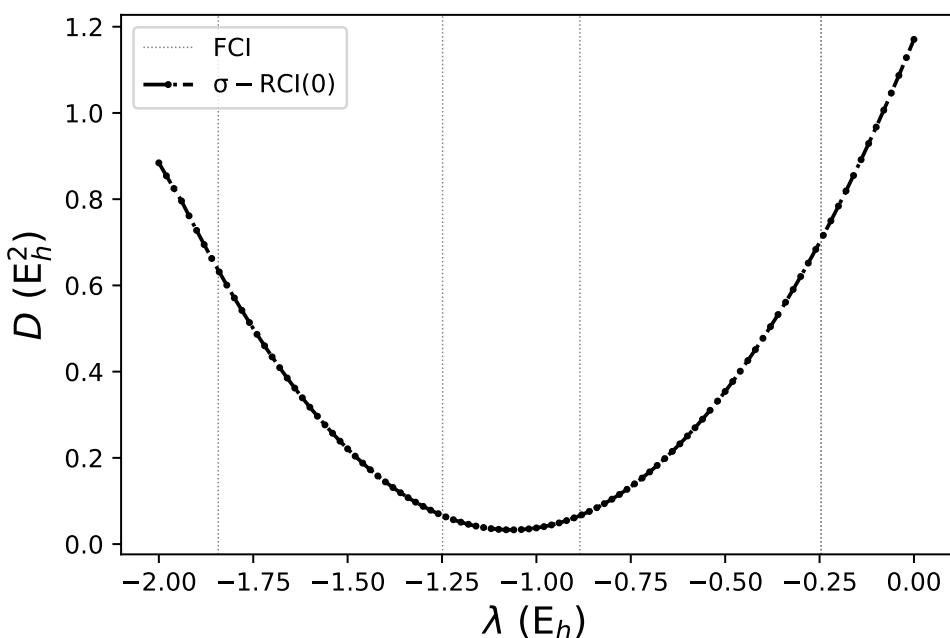


Figura 2.2: Mínima dispersión de energía (cuasi-parábolas negras) en función de λ para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados se obtienen desde el conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimizan la dispersión de energía en un marco restricto con excitación nula respecto de una referencia de naturaleza $|a\bar{b}\rangle$. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises verticales.

poco logra detectar estos dos últimos estados, ya que sus expansiones se conforman por determinantes del tipo capa cerrada.

2.2.1.1.3. σ -RCI(0) MinDiag

Vimos que dependiendo de la naturaleza de la referencia podemos acceder a unos u otros estados. Una forma de deshacernos de esta dependencia es dejar que la misma sea elegida de acuerdo al determinante de Slater que genera mínima dispersión según la zona del espectro que se esté analizando. Es decir, elegirla entre todos aquellos determinantes de Slater formados desde la base de espín-orbitales rotada mediante el recocido simulado. Para eso, una vez armada la matriz del dispersor se busca en la diagonal la mínima dispersión. De esta forma el método resultante, que identificaremos como σ -RCI(0) MinDiag, es capaz de detectar la naturaleza del determinante que genera mínima dispersión y cambiar la naturaleza de la referencia según sea conveniente. Esto nos permite acceder al conjunto de mínimos detectados por el nivel de teoría σ -RCI(0), tanto con referencia $|a\bar{a}\rangle$ como con referencia $|a\bar{b}\rangle$. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.3.

Para complementar estos estudios, presentamos en la Figura 2.4 los valores (al cuadrado) del solapamiento entre las funciones de onda obtenidas con el método σ -RCI(0) MinDiag y las funciones de onda exactas FCI, y el solapamiento entre las funciones de onda obtenidas con el método convencional basado en minimización de energía RCI(0) y aquellas FCI. Se observa claramente que, para el método σ -RCI(0) MinDiag, los valores de solapamiento más altos proceden por un lado del estado fundamental y por otro del estado exacto más excitado, en concordancia con los resultados de la Figura 2.3, en donde se observan quasi-paráolas cuyos vértices están centrados en las energías FCI correspondientes a dichos estados. Se pone de manifiesto la insuficiencia del método para distinguir al primer y segundo estado excitado. Esto último concuerda con la quasi-parábola de la Figura 2.3 ubicada en la zona intermedia entre el primer y segundo estado excitado cuyos valores de solapamiento, respectivos, con la función de onda resultante de esta mínima dispersión son iguales. Por el contrario, mediante el método de minimización de energía restringido a nivel unideterminantal RCI(0) solo es posible detectar un único estado próximo al estado fundamental, que se refleja en el alto solapamiento obtenido entre este

estado y aquel exacto fundamental FCI.

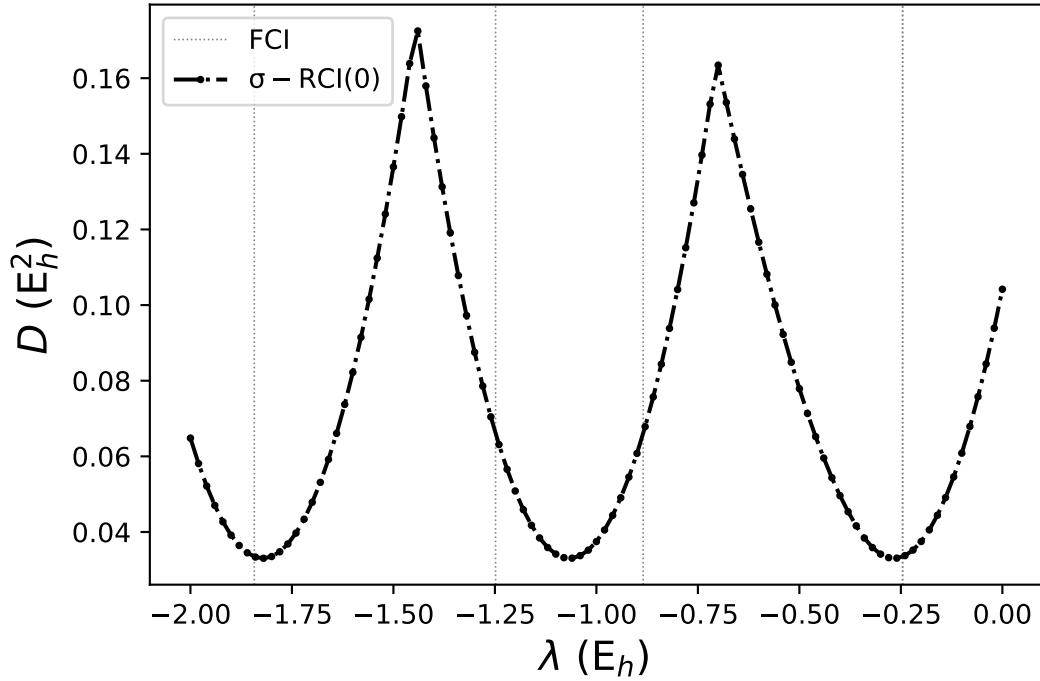


Figura 2.3: Mínima dispersión de energía (cuasi-paráolas negras) en función de λ para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados se obtienen desde el conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimizan la dispersión de energía en un marco restricto con excitación nula respecto de una referencia de naturaleza elegida según el intervalo de energía de interés a través de la técnica σ -RCI(0) MinDiag. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises verticales.

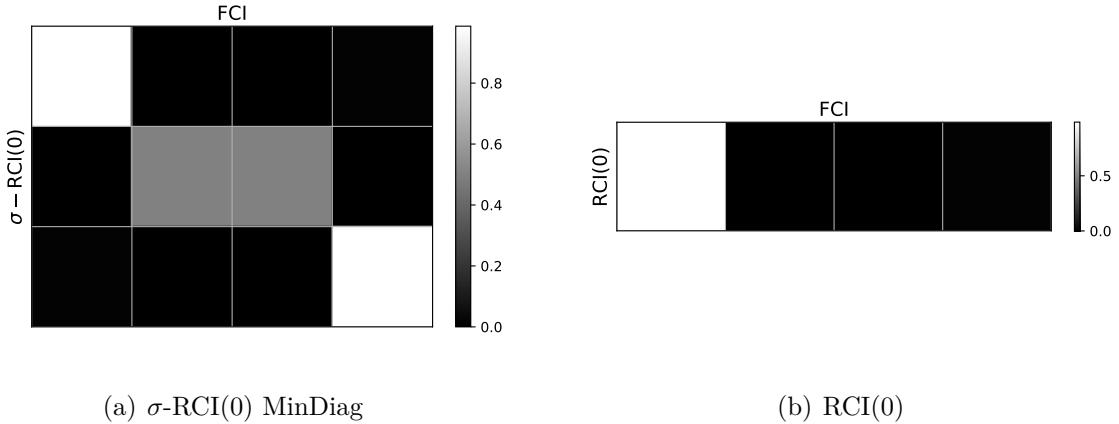


Figura 2.4: Cuadrado del solapamiento entre las funciones de onda: a) σ -RCI(0) MinDiag y FCI y b) RCI(0) y FCI, para la molécula de H₂ con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RCI(0) MinDiag) o la energía (métodos RCI(0)). Los valores se encuentran dentro del intervalo [0.0000, 0.9934] en el primer caso y en el segundo [0.0000, 0.9869]. La disposición de estados (de arriba a abajo y de izquierda a derecha) se desarrolla de acuerdo a un orden creciente de energía.

2.2.1.2. Verificación de resultados obtenidos por el algoritmo de recocido simulado para métodos restrictos

Debido a que el recocido simulado es un método probabilístico, para verificar que los valores de mínima dispersión encontrados corresponden a mínimos globales de este sistema en particular, la molécula de H₂, generamos un algoritmo que rota los orbitales moleculares de 0° a 180° con paso de 1° para cada valor del parámetro λ . Luego, para cada base resultante de la rotación, a través de la técnica MinDiag descripta en la sección anterior, se calcula la dispersión de energía. Considerando todas las rotaciones, nos aseguramos de explorar todo el espacio de búsqueda explícitamente. Los resultados obtenidos tras este proceso se observan en la Figura 2.5.

Al comparar las quasi-paráolas de mínima dispersión de energía con las halladas por el recocido simulado, se observa una perfecta correspondencia entre las mismas. La identificación de los valores del parámetro λ correspondientes a los tres vértices de mínima

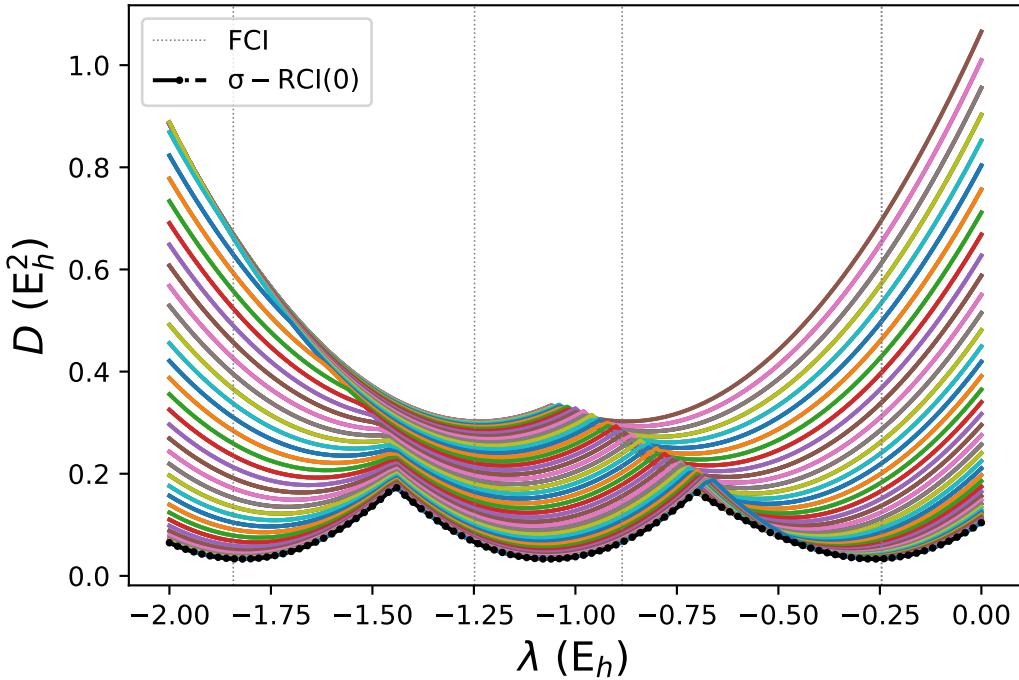


Figura 2.5: Dispersión de energía en función del parámetro λ para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los valores fueron calculados desde bases orbitalarias rotadas de 0° a 180° con paso de 1° . En negro se muestran las cuasi-parábolas correspondientes a la mínima dispersión mediante el recocido simulado usando la técnica σ -RCI(0) MinDiag. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises verticales.

dispersión hallados a través del recocido simulado nos han permitido analizar el ángulo de rotación en esos valores particulares de modo de verificar que la base obtenida por el recocido coincide efectivamente con la que brinda un mínimo absoluto de dispersión, lo cual se observa en la Figura 2.6.

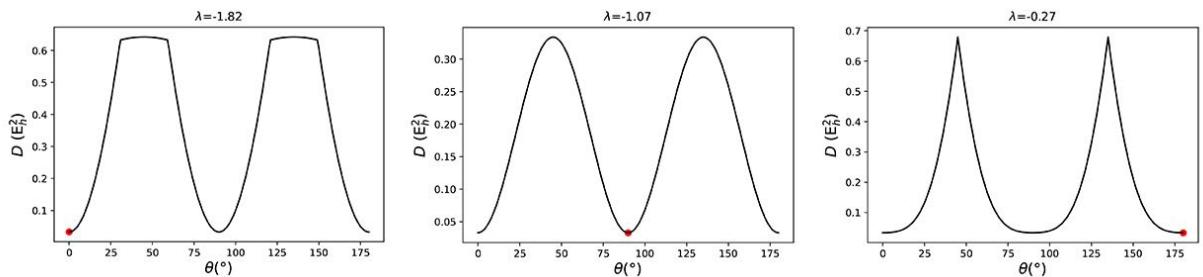


Figura 2.6: Dispersión de energía en función del ángulo de rotación θ para los tres valores de λ ($\lambda=1.82 \text{ } E_h$, $1.07 \text{ } E_h$ y $0.27 \text{ } E_h$) correspondientes a los vértices de mínima dispersión para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. En rojo se identifica la dispersión del ángulo de rotación de los orbitales óptimos elegidos por el recocido simulado.

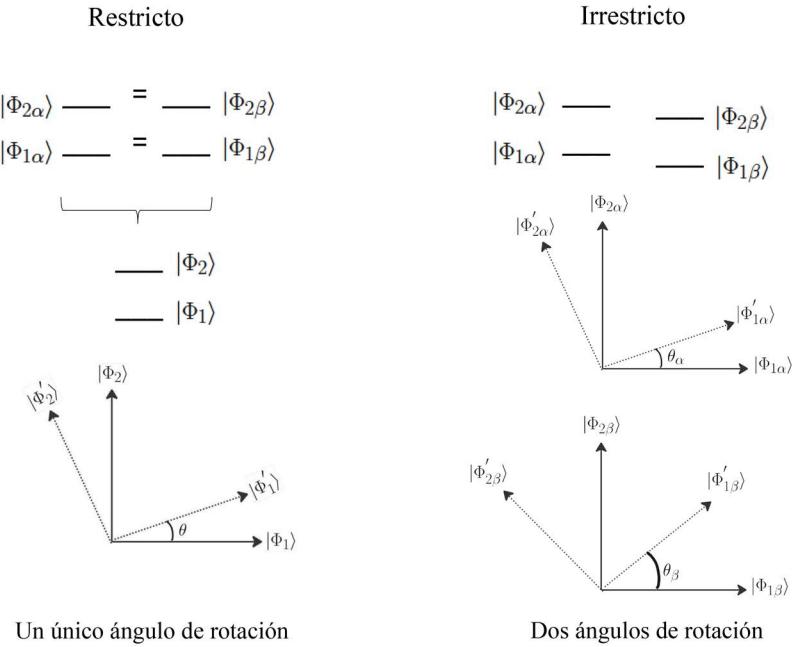
Cabe mencionar que esta verificación es factible de ser llevada a cabo gracias al tamaño de la molécula de H₂ y el bajo costo computacional de su tratamiento en una base mínima. Podemos asegurar entonces que los resultados obtenidos mediante los métodos expuestos son consistentes.

2.2.1.3. σ -UCI(0)

Los métodos irrestrictos son aquellos en los que los orbitales moleculares espaciales que componen los espín-orbitales no son necesariamente iguales. Esto representa una ventaja respecto a los métodos restrictos pues hace que se pierda la noción de naturaleza de una referencia ya que, cuando se lleva a cabo la optimización orbitalaria, existe la libertad de que un determinante de Slater de una determinada naturaleza pueda convertirse en otro de naturaleza contraria. A modo de ejemplo, considérese que inicialmente se cuenta con un conjunto de espín-orbitales $\{\Phi_{a\alpha}, \bar{\Phi}_{a\beta}, \Phi_{b\alpha}, \bar{\Phi}_{b\beta}\}$ el cual, mediante una transformación unitaria, se transforma en un nuevo conjunto $\{\Phi'_{a\alpha}, \bar{\Phi}'_{a\beta}, \Phi'_{b\alpha}, \bar{\Phi}'_{b\beta}\}$. Supóngase además que inicialmente el determinante de referencia está dado por $|\Phi_{a\alpha} \bar{\Phi}_{a\beta}\rangle$. En el caso en que la transformación unitaria sea tal que

$$\Phi'_{a\alpha} = \Phi_{a\alpha} \quad \Phi'_{a\beta} = \Phi_{b\beta} \quad (2.1)$$

lo cual puede suceder ya que el método es del tipo irrestricto, el determinante resultante de la aplicación de dicha transformación estaría dado por $|\Phi_{a\alpha} \bar{\Phi}_{b\beta}\rangle$, lo que muestra un cambio en la naturaleza de la referencia. Esto contrasta con lo que ocurre en los métodos restrictos, en los que las rotaciones orbitalarias mantienen la naturaleza de la referencia. Sin embargo, los métodos irrestrictos son más costosos computacionalmente pues ahora, en vez de variar un único ángulo, se deben variar dos (uno por cada componente de espín de la base espín-orbitalaria) como se ve en el Esquema (1).



Esquema 1: Rotaciones con métodos restrictos e irrestrictos.

Los cálculos obtenidos mediante el método σ -UCI(0) se muestran en la Figura 2.7. Se observan tres cuasi-paráolas, igual que lo hallado con el método restricto MinDiag, pues este método también varía la naturaleza de la referencia para obtener la mínima dispersión según la zona del espectro que se esté analizando. Nuevamente, como es de esperar, tampoco se obtienen valores mínimos de dispersión nulos ya que es un método unideterminantal.

En la Figura 2.8 presentamos los valores (al cuadrado) del solapamiento entre las funciones de onda obtenidas con el método σ -UCI(0) y las funciones de onda exactas FCI, y el solapamiento entre las funciones de onda obtenidas con el método convencional basado en minimizacion de energia UCI(0) y aquellas FCI. Al igual que lo discutido para el método σ -RCI(0), los valores de solapamiento más altos resultan por un lado del estado fundamental y por otro con el estado exacto más excitado. Esta nueva aproximación tampoco permite distinguir al primer y segundo estado excitado ya que los mismos no poseen un único estado determinantal dominante por lo que no serán bien descriptos por una teoría unideterminantal.

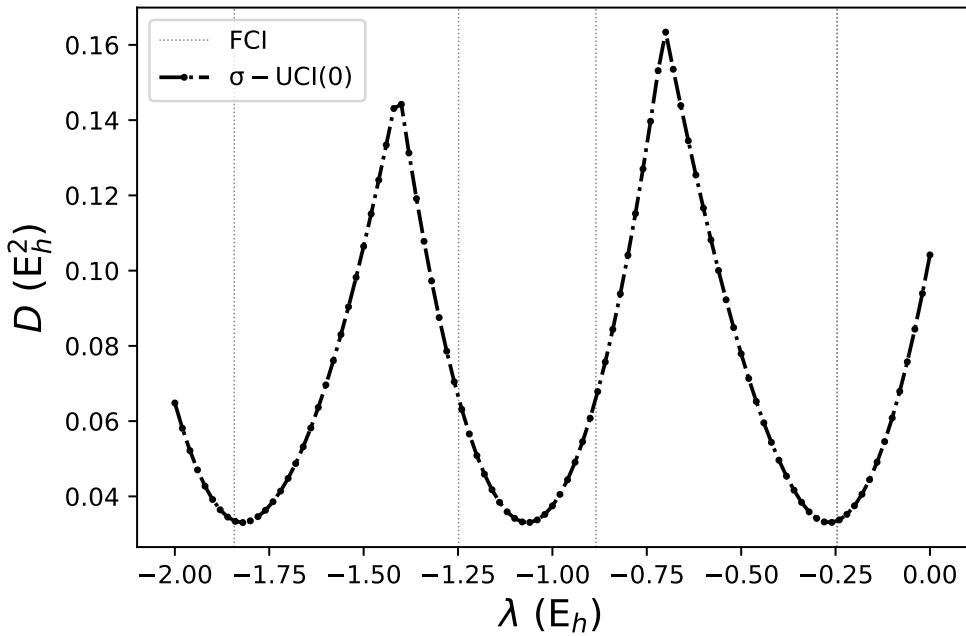


Figura 2.7: Mínima dispersión de energía (cuasi-paráolas negras) en función de λ para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados se obtienen desde el conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimizan la dispersión de energía en un marco irrestricto unideterminantal. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises verticales.

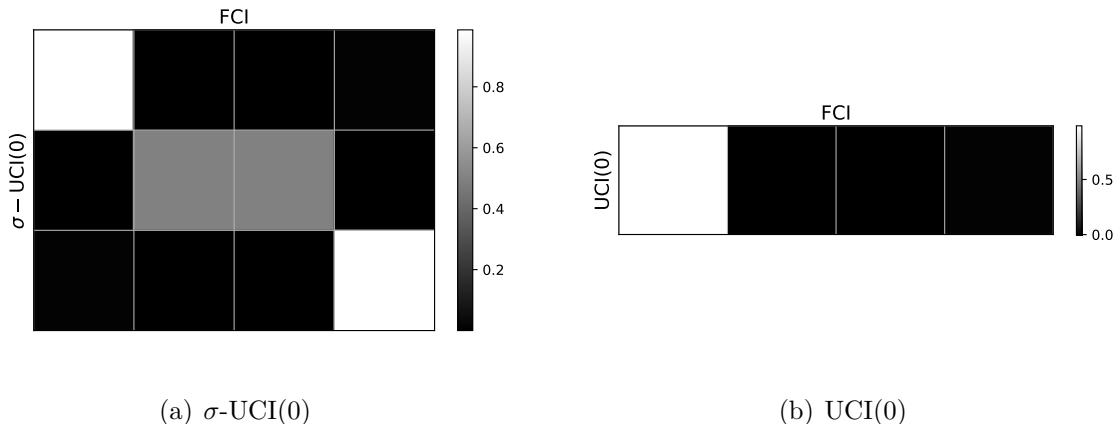


Figura 2.8: Cuadrado del solapamiento entre las funciones de onda: a) σ -UCI(0) y FCI y b) UCI(0) y FCI para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -UCI(0)) o la energía (métodos UCI(0)). Los valores se encuentran dentro del intervalo [0.0000, 0.9934] en el primer caso y en el segundo [0.0000, 0.9869]. La disposición de estados (de arriba a abajo y de izquierda a derecha) se desarrolla de acuerdo a un orden creciente de energía.

2.2.1.4. Verificación de resultados obtenidos por el algoritmo de recocido simulado para métodos irrestrictos

Así como se contrastaron los resultados obtenidos con el recocido simulado dentro del marco restrictivo σ -RCI(0), hemos llevado a cabo un análisis similar para σ -UCI(0) explorando el espacio completo de configuraciones que minimicen la dispersión. En este caso, para cada valor de λ se generó un algoritmo que rota tanto los orbitales moleculares de tipo α como los orbitales moleculares de tipo β desde 0° a 180° con un paso de 1° . Los resultados obtenidos tras este proceso, análogos a los que se exponen en la Figura 2.5, muestran que las quasi-parábolas de mínima dispersión resultan ser idénticas a las obtenidas con el recocido simulado. Adicionalmente, se seleccionaron los valores de λ correspondientes a los vértices de las quasi-parábolas presentes en la Figura 2.7 y para cada uno de ellos se estudió la rotación de los orbitales moleculares de tipo α y de tipo β en todo el espacio de configuraciones. Los valores de dispersión resultante se muestran en la Figura 2.9. Si identificamos los ángulos de rotación asociados a la mínima dispersión conseguida a través de la transformación de base realizada con la técnica de recocido simulado (punto verde), se observa una correspondencia entre estos ángulos y la región

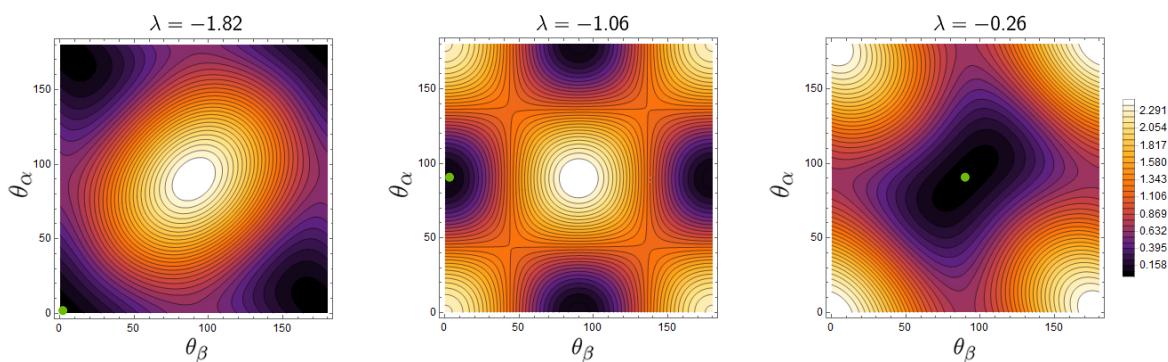


Figura 2.9: Dispersión de energía en función de los ángulos de rotación de los orbitales de tipo α y β para tres valores del parámetro λ ($\lambda = -1.82 E_h$, $-1.06 E_h$ y $-0.26 E_h$) correspondientes a los vértices de mínima dispersión para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 \AA . Los cálculos están hechos bajo una teoría unideterminantal irrestricta. En verde se marca la dispersión de los ángulos de rotación de los orbitales óptimos elegidos por el recocido simulado.

de mínima dispersión presente en los mapas de densidad de cada uno de los valores del parámetro λ . Los mapas de densidad de dispersión en función de los ángulos de rotación nos permiten llevar a cabo un análisis más exhaustivo de los resultados obtenidos al minimizar la dispersión. Sin pérdida de generalidad, si se considera que las rotaciones mostradas en la Figura 2.9 se realizan desde la base de orbitales moleculares canónicos derivados de un cálculo RHF, y tomando como estado de referencia el determinante $|1\bar{1}\rangle$, se sigue que:

- En el caso del estado fundamental, $\lambda = -1.82 E_h$, vemos que los mínimos de dispersión ocurren en las zonas cercanas a los pares angulares $(0^\circ, 0^\circ)$, $(0^\circ, 180^\circ)$, $(180^\circ, 180^\circ)$ y $(180^\circ, 0^\circ)$. Esto está de acuerdo con el hecho de que el determinante dominante de dicho estado resulta ser $|1\bar{1}\rangle$. El recocido simulado detecta como base óptima aquella que no presenta rotación alguna, obteniéndose entonces como estado óptimo el determinante $|1\bar{1}\rangle$.
- En el caso del mínimo de dispersión ubicado entre el primer y segundo excitado excitado, $\lambda = -1.06 E_h$, vemos que los mínimos de dispersión ocurren en las zonas cercanas a los pares $(0^\circ, 90^\circ)$, $(180^\circ, 90^\circ)$, $(90^\circ, 180^\circ)$ y $(0^\circ, 90^\circ)$. Esto se condice con el hecho de que el primer y segundo estado excitado presentan en sus expansiones los determinantes $|1\bar{2}\rangle$ y $|2\bar{1}\rangle$, y ello con idénticos coeficientes en valor absoluto. Las rotaciones que resultan en el determinante $|1\bar{2}\rangle$ son $(0^\circ, 90^\circ)$ y $(180^\circ, 90^\circ)$ mientras las que resultan en $|2\bar{1}\rangle$ son $(90^\circ, 0^\circ)$ y $(90^\circ, 180^\circ)$. El recocido simulado detecta una rotación óptima de orbitales moleculares dada por el par $(0^\circ, 90^\circ)$.
- En el caso del estado más excitado, $\lambda = -0.26 E_h$, vemos que el mínimo de dispersión ocurre en la zona cercana al par $(90^\circ, 90^\circ)$. Esto tiene sentido ya que el determinante dominante de dicho estado es $|2\bar{2}\rangle$ por lo que para obtenerlo por transformacion partiendo de la referencia $|1\bar{1}\rangle$ se deben rotar ambos espín-orbitales 90° . Esta es la rotación elegida por el recocido simulado.

2.2.1.5. Conclusiones σ -CI(0)

Hemos descripto métodos de interación de configuraciones en donde los determinantes de Slater seleccionados para la descripción de los estados de un sistema presentan excitaciones electrónicas nulas respecto a una referencia. El estudio , basado en la minimización de la dispersión energética, se llevó a cabo tanto a nivel restricto como irrestricto. A través del recocido simulado se realizó la optimización orbitalaria, la cual brindó los distintos conjuntos de espín-orbitales que minimizan la dispersión en todo el rango del espectro electrónico analizado. Las metodologías desarrolladas demostraron ser capaces de estimar, a nivel función de onda, energético y de espín los diferentes estados de un sistema. En este caso el objeto de estudio fue la molécula de H₂ bajo una distancia internuclear cercana a la de equilibrio, $R_{HH} = 0.75\text{\AA}$, usando la base atómica mínima STO-3G.

Si bien el método σ -RCI(0), es menos costoso computacionalmente respecto del método σ -UCI(0), presenta limitaciones debido a su carácter restricto. Como se comentó anteriormente, el hecho de que las componentes espaciales de los orbitales moleculares de tipo α y de tipo β sean iguales, típico de métodos restrictos, obliga a que la estructura de la configuración determinantal de referencia no se vea modificada al realizar la optimización orbitalaria. Esto hace que la referencia elegida en el caso de métodos restrictos jerarquizados por excitaciones sea de absoluta relevancia. Para deshacernos de esta dependencia propusimos un algoritmo restricto unideterminantal, σ -RCI(0) MinDiag, en donde el determinante de Slater de referencia es elegido de forma que minimice la dispersión energética según a la zona del espectro que se esté analizando. De esta manera, logramos recuperar los resultados óptimos hallados al considerar por separado las diversas naturalezas posibles del determinante de referencia. La comparación de estas técnicas es presentada en la Figura 2.10

El método σ -UCI(0), debido a su carácter irrestricto, puede adecuar los espín-orbitales que conforman el determinante de Slater de referencia de forma que se minimice la dispersión energética. La independencia de la naturaleza de la referencia hace que los métodos irrestrictos presenten una ventaja sobre los restrictos. En la Figura 2.11 se muestra la comparación del método restricto MinDiag y el método irrestricto σ -UCI(0). Se puede ver que

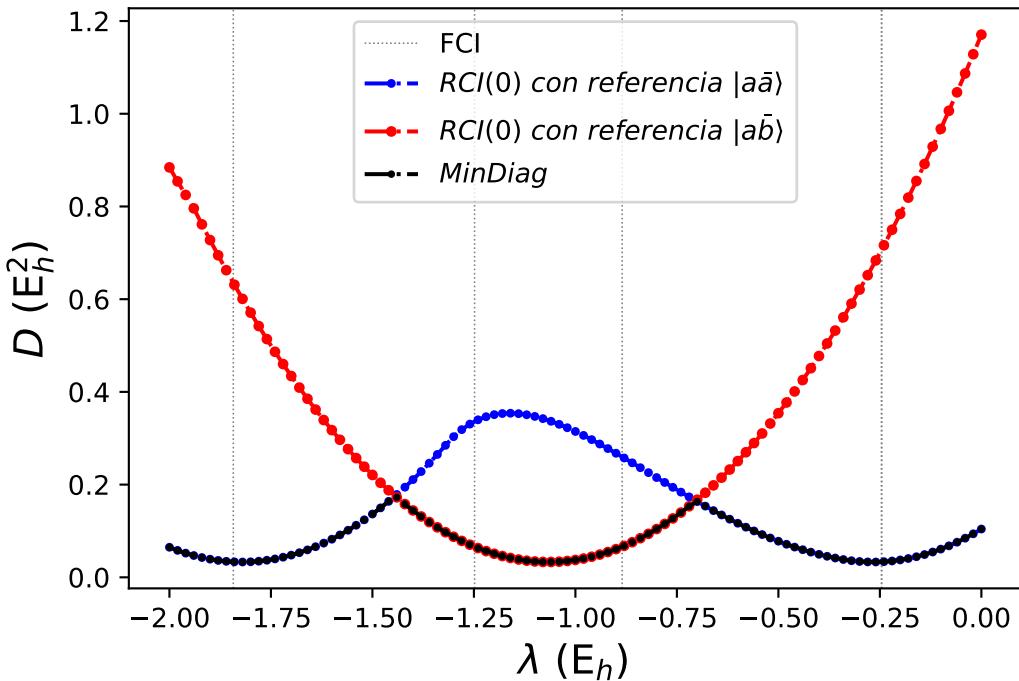


Figura 2.10: Mínima dispersión de energía en función de λ para la molécula H_2 con distancia internuclear 0.75 Å obtenida con métodos σ -RCI(0) partiendo desde referencias fijas o bien variado la referencia (MinDiag). Los resultados se obtuvieron del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía en un marco restricto unideterminantal. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises verticales.

ambos métodos presentan resultados similares exceptuando ciertas zonas irrelevantes del espectro en las que el método σ -UCI(0) presenta una dispersión energética menor. Si bien ninguno de estos métodos logra dispersión energética nula, lo que correspondería a acceder a los autoestados de \hat{H} , es posible obtener aproximaciones no sólo del estado fundamental sino también de los estados excitados. Esto último, representa una ventaja respecto a los métodos variacionales tradicionales de minimización de energía, RCI(0) y UCI(0). En la Figura 2.11 se muestra, además, la energía electrónica E_{el} calculada con las funciones de onda que minimizan la dispersión. Como puede observarse por la cercanía de los escalones correspondientes a $-1.8427\text{ }E_h$ y $-0.2457\text{ }E_h$, se logra una mejor aproximación al estado fundamental y más excitado respecto a los estados intermedios. Esta diferencia se debe a que el estado fundamental y más excitado presentan un determinante dominante en su conformación, característica que no está presente en el caso de los estados intermedios.

Este hecho también es señalado en la representación de energía por un único escalón situado entre medio de los valores $-1.2483 E_h$ y $-0.8848 E_h$. Esto se condice con los estudios complementarios realizados analizando el cuadrado del solapamiento entre funciones de onda obtenidas con los métodos σ -CI(0) o bien funciones de onda halladas con métodos tradicionales que minimizan energía, y aquellas exactas obtenidas mediante el método FCI. Las funciones de onda obtenidas por los métodos σ -CI(0) mostraron un solapamiento cercano a 1 para el estado fundamental y más excitado pero no lograron replicar con suficiente exactitud las funciones de onda correspondientes a los estados intermedios.

Los niveles de energía resultantes de los métodos σ -RCI(0) MinDiag y σ -UCI(0) junto con los derivados de los tratamientos RCI(0), UCI(0) y FCI se muestran en la Figura 2.12. Además se incluye el valor medio $\langle \hat{S}^2 \rangle$ de cada uno de estos niveles de energía (violeta para los singletes puros y amarillo para los tripletes puros).

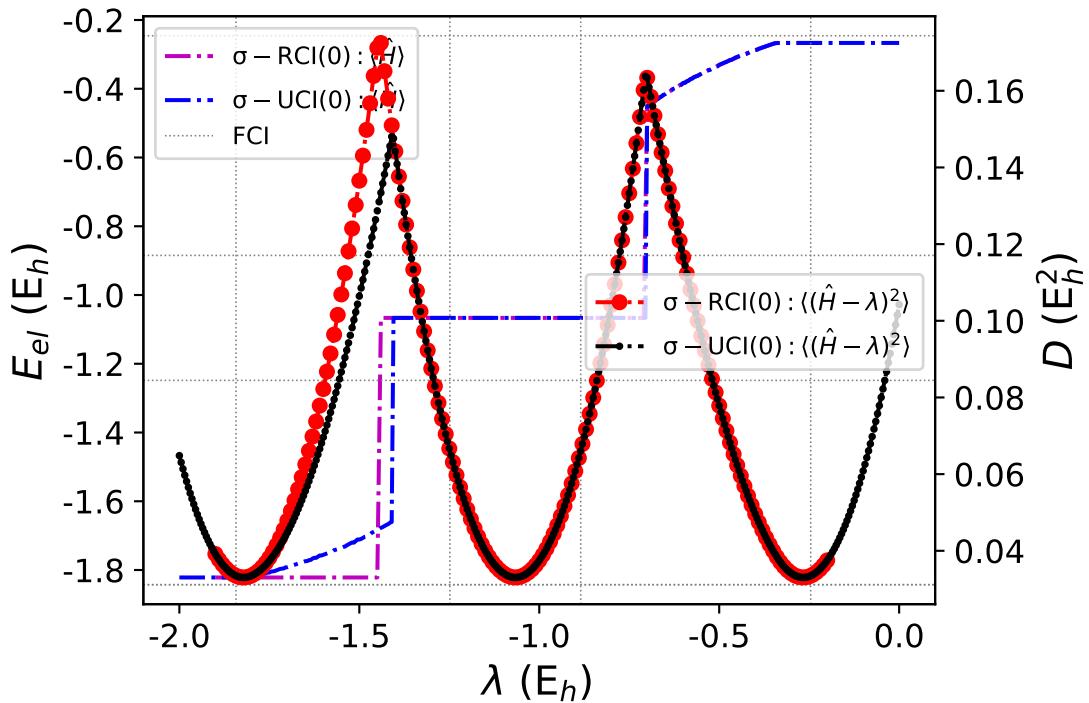


Figura 2.11: Energías electrónicas E_{el} (curvas escalonadas violetas y azules) y mínima dispersión de energía $D(E_h^2)$ (cuasi-paráboles rojas y negras) en función de λ para la molécula de H_2 con distancia internuclear de 0.75 Å. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises tanto verticales como horizontales.

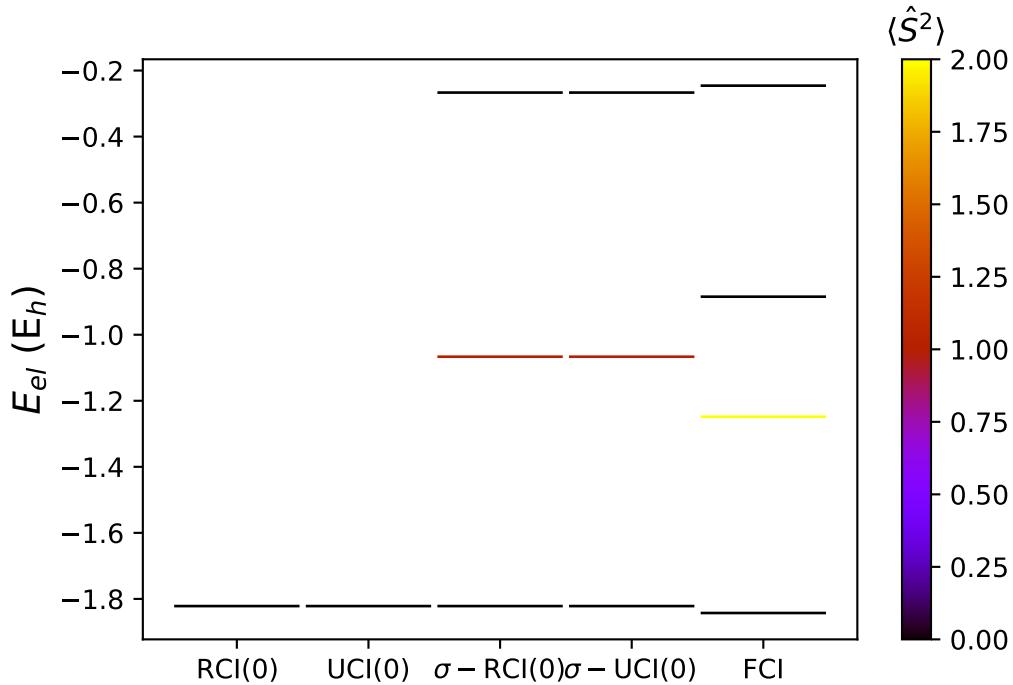


Figura 2.12: Energías electrónicas de la molécula de H_2 . Los colores corresponden al valor medio del operador de espín al cuadrado, $\langle \hat{S}^2 \rangle$, asignados a un mapa de colores. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RCI(0) y σ -UCI(0)) o la energía (métodos RCI(0) y UCI(0)). Los resultados proporcionados por el tratamiento FCI se han incluido para su comparación.

Los métodos RCI(0) y UCI(0), que sólo aproximan al estado fundamental, logran resolver la naturaleza singlete del mismo. Los métodos σ -CI(0), por su parte, logran resolver la naturaleza singlete tanto del estado fundamental como más excitado. Por otra parte, el estado intermedio resultante de la quasi-parábola cuyo vértice está situado entre el primer y segundo estado excitado exacto, presenta un valor esperado de $\langle \hat{S}^2 \rangle$ igual a la unidad, indicando una naturaleza intermedia entre estado singlete y triplete, y por lo tanto un alto grado de contaminación de espín. Esto concuerda también con el enfoque energético y de función de onda que se analizó anteriormente. En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de lo expuesto.

Estado	RCI(0)	UCI(0)	$\sigma - \text{RCI}(0)$	$\sigma - \text{UCI}(0)$	FCI
0	-1.8217 [0.000]	-1.8217 [0.000]	-1.8217 [0.000]	-1.8217 [0.000]	-1.8427 [0.000]
1			-1.0666 [1.000]	-1.0665 [1.000]	-1.2484 [2.000]
2			-0.2667 [0.000]	-0.2667 [0.000]	-0.8848 [0.000]
3					-0.2458 [0.000]

Cuadro 2.1: Espectros de energía electrónica obtenidos mediante las metodologías σ -RCI(0) y σ -UCI(0) para la molécula de H₂ con distancia internuclear 0.75 Å. También se incluyen los espectros derivados de los métodos RCI(0), UCI(0) y FCI para su comparación. En ambos casos los resultados energéticos están expresados en unidades E_h y se obtuvieron a partir del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RCI(0) y σ -UCI(0)) y a partir del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la energía (métodos RCI(0) y UCI(0)). Valores esperados $\langle \hat{S}^2 \rangle$ entre corchetes. Los estados se etiquetan según su aparición en cada método.

Adicionalmente, hemos realizado cálculos para la molécula de H₂ en configuraciones geométricas estiradas, proporcionando la determinación de las correspondientes curvas de energía potencial. Estos resultados se muestran en la Figura 2.13. Como puede observarse, las metodologías conducen a energías que presentan un comportamiento similar al ya descripto en equilibrio.

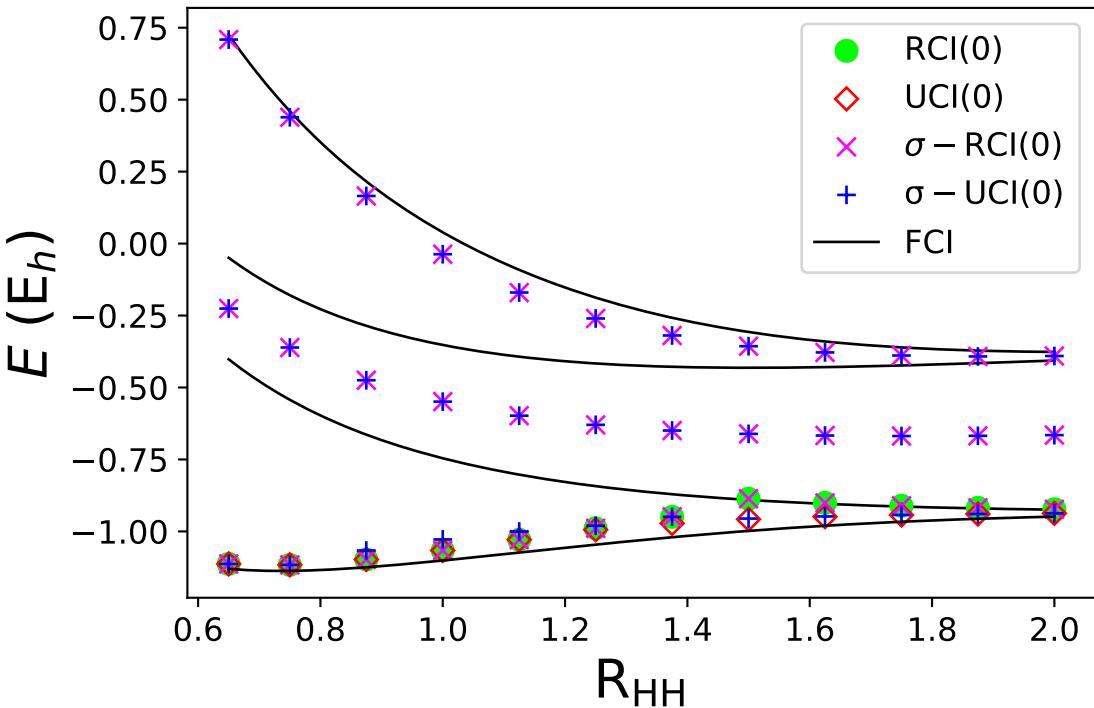


Figura 2.13: Curvas de energía potencial para la molécula de H_2 en función de la longitud del enlace R_{HH} (\AA). Los puntos de esta figura representan los resultados obtenidos con cada método aproximado y las curvas sólidas corresponden a soluciones FCI. Los resultados proceden del conjunto de bases atómicas STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RCI(0) y σ -UCI(0)) o la energía (métodos RCI(0) y UCI(0)).

2.2.2. σ -CI(1)

La metodología estudiada en segunda instancia es aquella donde el nivel de teoría es multideterminantal, restringiéndonos al marco teórico del método de interacción de configuraciones con excitaciones simples respecto de una referencia tanto restricto como irrestricto. Como vimos anteriormente, en los métodos restrictos es importante identificar la naturaleza del determinante de Slater de referencia, pues de acuerdo a esto se podrá acceder o no a ciertos estados mientras que en métodos irrestrictos la naturaleza de la referencia puede variar por lo que carece de importancia su identificación a priori. Esto aún persiste en la metodología que se expondrá a continuación. Con el objeto de presentar resultados comparables con los obtenidos anteriormente, se considerará nuevamente la molécula de hidrógeno descripta en base atómica mínima STO-3G a distancia internuclear

$R_{HH} = 0.75 \text{ \AA}$, manteniendo la restricción de nulidad de proyección de espín en los determinantes considerados en las expansiones de las funciones de onda, $S_z = 0$.

2.2.2.1. σ -RCI(1) con referencia capa cerrada

Los determinantes de Slater de naturaleza $|a\bar{a}\rangle$ que pertenecen a la base determinantal de la molécula de H_2 en base mínima son $|1\bar{1}\rangle$ y $|2\bar{2}\rangle$. Si tomamos como referencia a cualquiera de estos determinantes, es posible acceder a los determinantes $|1\bar{2}\rangle$ y $|2\bar{1}\rangle$ mediante excitaciones simples como se muestra en la Figura 2.14.

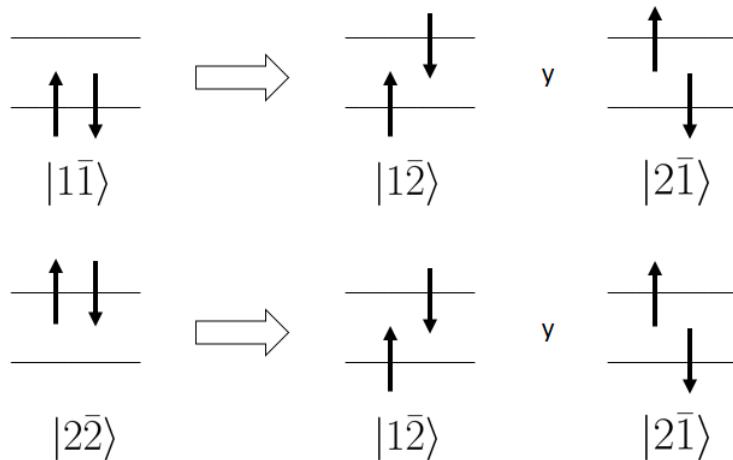


Figura 2.14: Excitaciones simples a partir de una referencia del tipo $|a\bar{a}\rangle$

Por lo tanto, el subespacio generado por las excitaciones simples partiendo de la referencia $|a\bar{a}\rangle$ está formado por los determinantes $\{|a\bar{a}\rangle, |a\bar{b}\rangle, |b\bar{a}\rangle\}$ por lo que es de esperar que, en principio, el método σ -CI(1) permita aproximar a todos los estados exactos del Hamiltoniano que describen al sistema. Los resultados obtenidos con el método se muestran en la Figura 2.15.

Como puede observarse, mediante este nivel de teoría se logra obtener dispersión nula para los tres primeros estados del sistema, viéndose también, reflejado en la ubicación de los vértices de las cuasi-paráolas cuyos valores del parámetro λ coinciden con las energías exactas de dichos estados. Por el contrario, el vértice próximo al estado más excitado presenta una dispersión mínima de aproximadamente $0.04 E_h^2$, lo que indica que la aproximación resulta ser menos precisa que aquellas obtenidas para el resto de los

estados. De hecho, este resultado es idéntico al brindado por la metodología σ -RCI(0) MinDiag lo que pone de manifiesto que, la mejor función de onda que aproxima a dicho estado obtenida desde el método σ -RCI(1) con referencia capa cerrada es la que cuenta con un coeficiente igual a la unidad acompañando al determinante $|2\bar{2}\rangle$ y un coeficiente nulo para todos los demás determinantes de Slater que expanden dicha función.

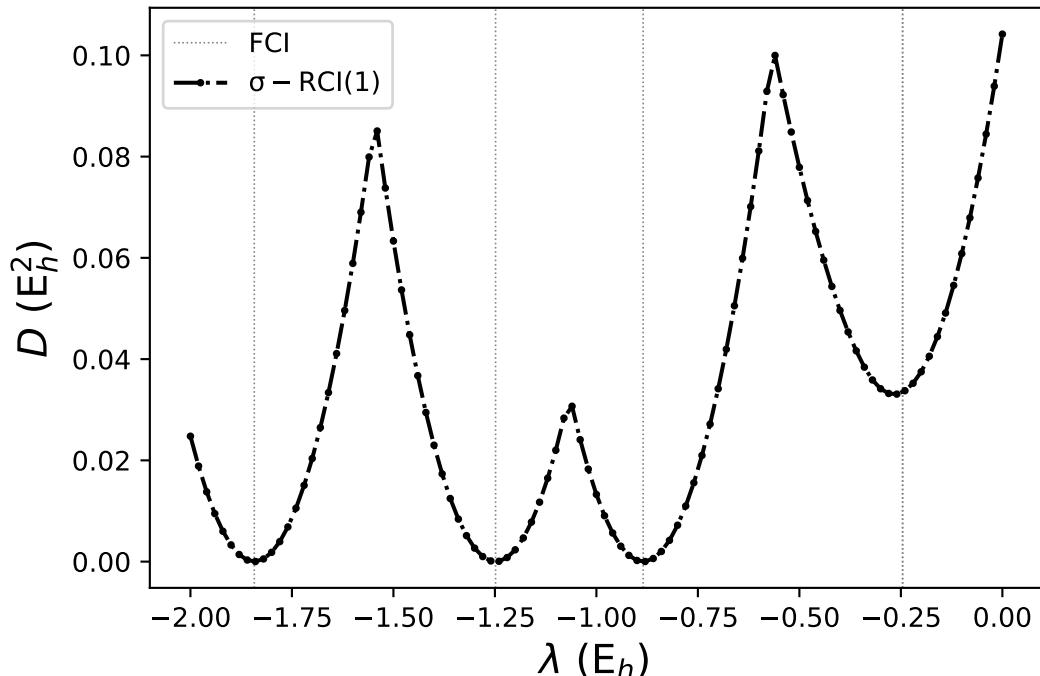


Figura 2.15: Mínima dispersión de energía (cuasi-parábolas negras) en función del parámetro λ para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados se obtienen desde el conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimizan la dispersión de energía en un marco restricto con excitación simple respecto de una referencia de naturaleza $|a\bar{a}\rangle$. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises verticales.

2.2.2.2. σ -RCI(1) con referencia capa abierta

Los determinantes de naturaleza $|a\bar{b}\rangle$ que conforman la base determinantal de la molécula de H_2 en base mínima son $|1\bar{2}\rangle$ y $|2\bar{1}\rangle$. Considerando como referencia a alguno de estos determinantes, mediante excitaciones simples es posible acceder a los determinantes $|1\bar{1}\rangle$ y $|2\bar{2}\rangle$, como se muestra en la Figura 2.16.

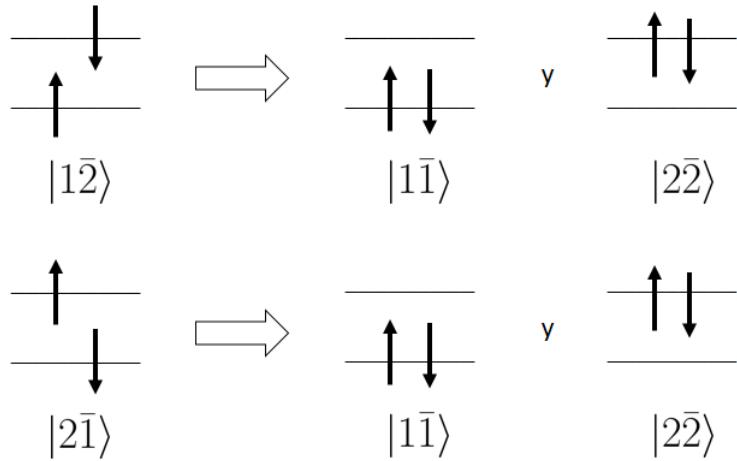


Figura 2.16: Excitaciones simples a partir de una referencia del tipo $|ab\bar{b}\rangle$

Por consiguiente, el subespacio generado por las excitaciones simples partiendo de la referencia $|ab\bar{b}\rangle$ está formado por el conjunto de determinantes $\{|ab\bar{b}\rangle, |a\bar{a}\rangle, |b\bar{b}\rangle\}$. Los resultados obtenidos con el método se muestran en la Figura 2.17.

Como puede verse, este nivel de teoría permite obtener dispersión nula para el estado fundamental y el más excitado pues, como queda claro, a partir de las excitaciones simples partiendo de este tipo de referencia es posible acceder a la totalidad de determinantes que expanden las funciones de onda de dichos estados. Además, debe notarse que el método no es capaz de acceder de manera exacta al estado excitado triplete, indicado por la falta de dispersión nula en la zona del espectro correspondiente. Esto se debe a que al realizar una rotación de los orbitales moleculares a partir de una referencia del tipo $|ab\bar{b}\rangle$, de forma de optimizar la base, se obtienen espín-orbitales que conforman los determinantes $|a'b'\rangle$ y $|b'a'\rangle$ con una fase relativa entre ellos específica. Esta fase se da de tal manera que el estado bi-determinantal obtenido cuenta con naturaleza de espín estrictamente singlete. El acceso al estado de espín triplete se logaría si y sólo si pudiese cambiarse dicha fase relativa, lo que resulta ser incompatible con el nivel de teoría considerado.

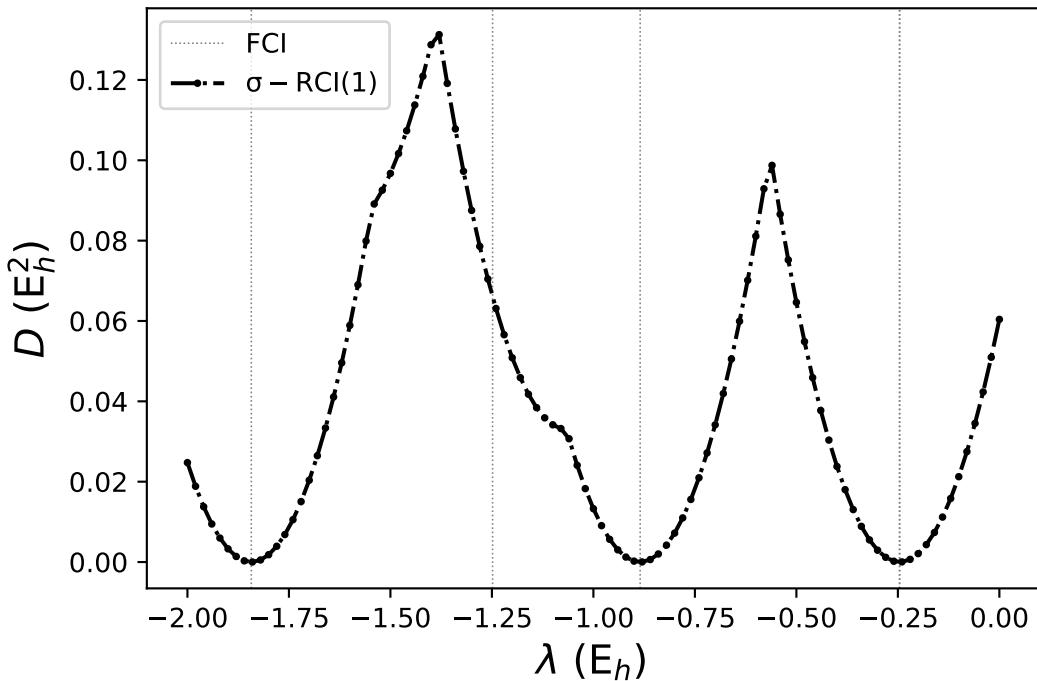
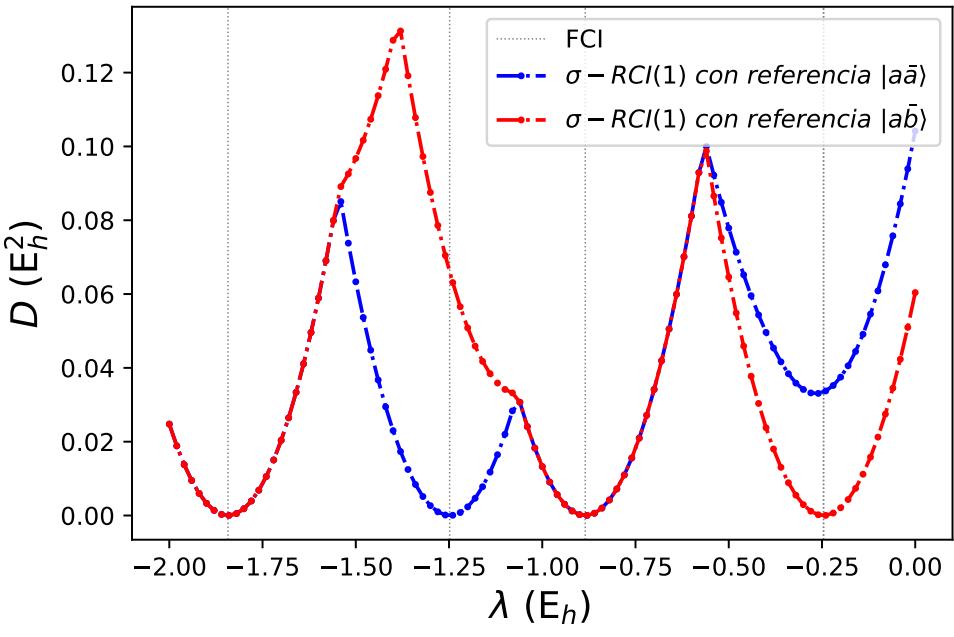


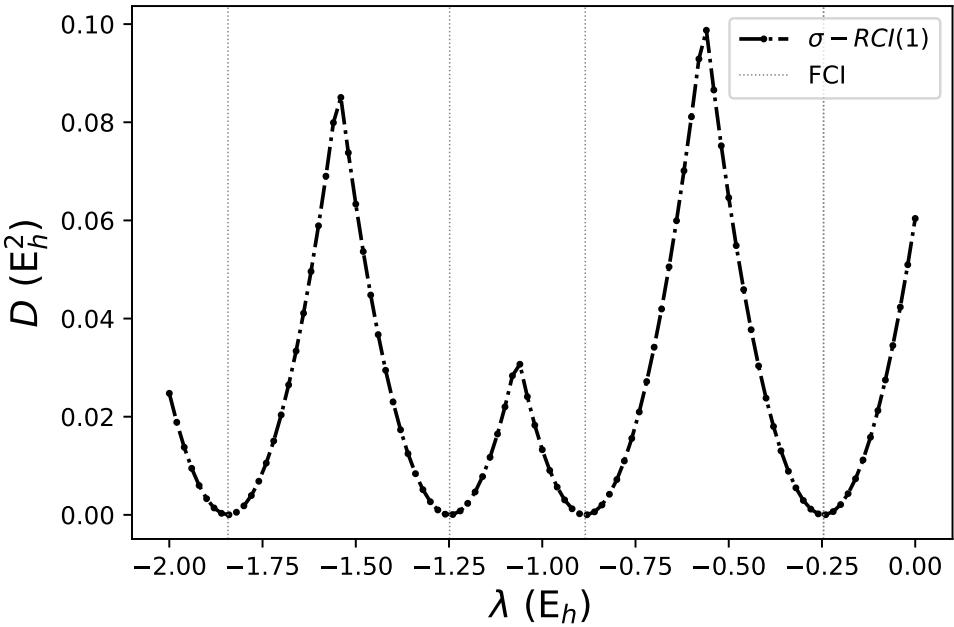
Figura 2.17: Mínima dispersión de energía (cuasi-parábolas negras) en función de λ para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados se obtienen desde el conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimizan la dispersión de energía en un marco restricto con excitación simple respecto de una referencia de naturaleza $|a\bar{b}\rangle$. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises verticales.

2.2.2.3. σ -RCI(1) eligiendo referencia

En los resultados plasmados anteriormente se puede notar que para los métodos restrictos σ -RCI(1), como es de esperar, sigue siendo crucial la elección de la naturaleza de la referencia pues determina qué estados podrán o no ser aproximados. Sin embargo, analizando los resultados obtenidos con cada referencia es posible optar, según la zona del espectro dada por λ , por aquella que brinde menor dispersión de energía, procedimiento que resulta ser análogo al correspondiente del método σ -RCI(0) MinDiag. Así, en ciertas zonas del espectro la elección óptima será la dada por una referencia del tipo $|a\bar{a}\rangle$ y en otras por la del tipo $|a\bar{b}\rangle$. Los resultados de este análisis, que se exponen en la Figura 2.18, muestran que de esta forma es posible acceder a todos los estados de la molécula de hidrógeno de manera exacta.



(a) σ -RCI(1) con referencia del tipo $|a\bar{a}\rangle$ (azul) y $|a\bar{b}\rangle$ (rojo)



(b) σ -RCI(1)

Figura 2.18: Mínima dispersión de energía en función de λ para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados se obtienen desde el conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimizan la dispersión de energía en un marco restricto con excitación simple respecto de una referencia de naturaleza: a) $|a\bar{a}\rangle$ (curva azul) o $|a\bar{b}\rangle$ (curva roja), b) dispersión de energía óptima por comparación entre los valores de las curvas roja y azul. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises verticales.

Para complementar el estudio de este método, en la Figura 2.19 se presentan los valores al cuadrado del solapamiento entre las funciones de onda obtenidas por σ -RCI(1) y las funciones de onda exactas FCI, y entre las funciones de onda desde el método de minimización por energía RCI(1) y las funciones de onda FCI, donde puede verse que el método σ -RCI(1) es capaz de identificar los cuatro estados exactos de la molécula estudiada, lo que contrasta con los resultados derivados de su homólogo RCI(1).

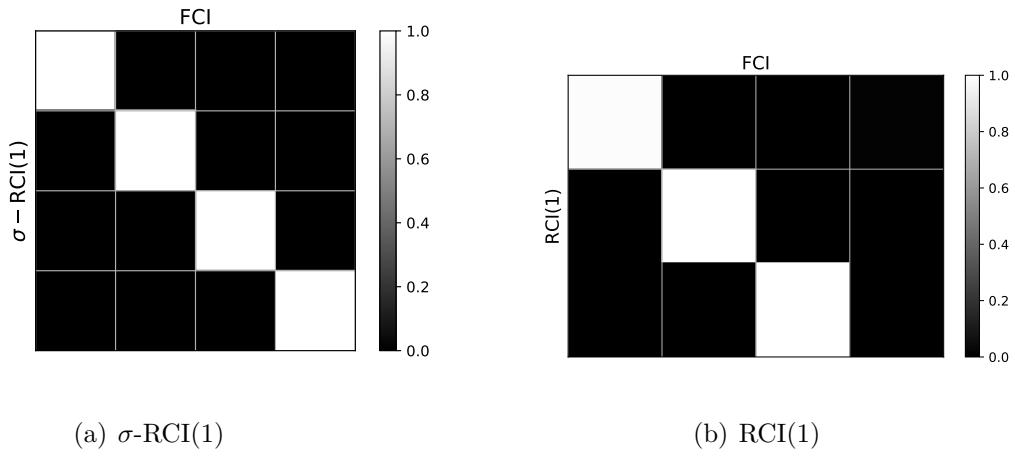


Figura 2.19: Cuadrado del solapamiento entre las funciones de onda: a) σ -RCI(1) y FCI y b) RCI(1) y FCI para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RCI(1)) o la energía (métodos RCI(1)). Los valores se encuentran dentro del intervalo [0.0000, 0.9999] en el primer caso y en el segundo [0.0000, 0.9869]. La disposición de estados (de arriba a abajo y de izquierda a derecha) se desarrolla de acuerdo a un orden creciente de energía.

2.2.2.4. σ -UCI(1)

Según se ha visto, en los tratamientos irrestringidos la naturaleza de la referencia carece de importancia. Es de esperar entonces que el método σ -UCI(1) brinde una combinación de los resultados óptimos del método σ -RCI(1) hallados para cada referencia de distinta naturaleza. En la Figura 2.20 se muestran los resultados derivados del mismo.

Como puede verse, el método σ -UCI(1) es capaz de dar acceso a todos los estados exactos de la molécula de hidrógeno ya que los valores del parámetro λ correspondientes a los vértices de las distintas parábolas, concuerdan con las energías exactas FCI y presentan

dispersión de energía nula.

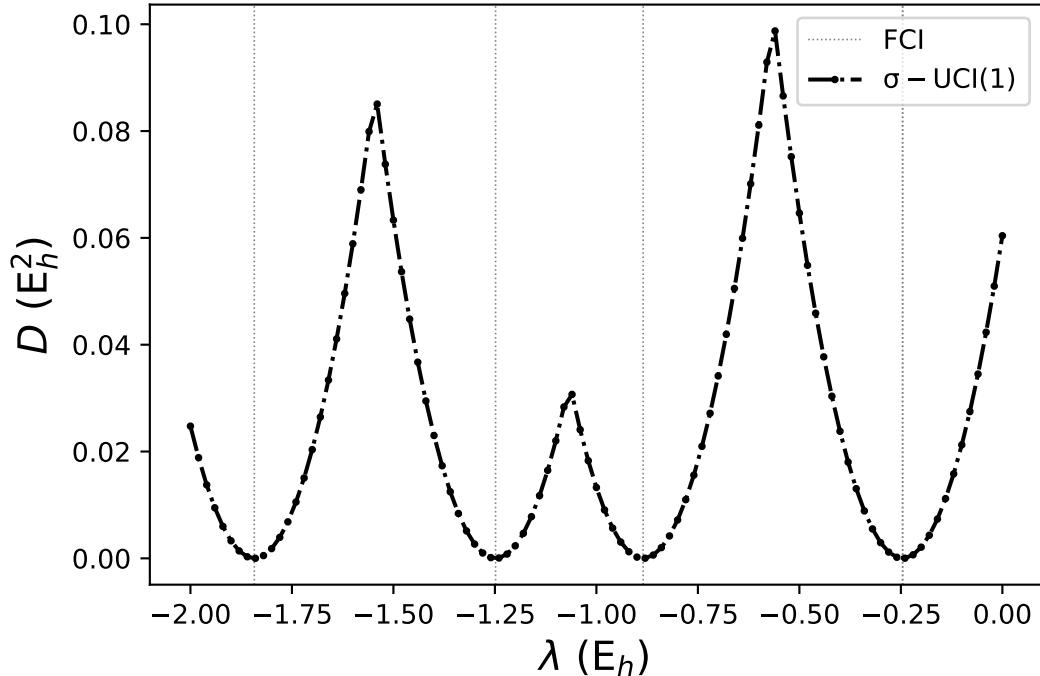


Figura 2.20: Mínima dispersión de energía (paráolas negras) en función de λ para la molécula H₂ con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados se obtienen a partir del conjunto de bases atómicas STO-3G transformado en el conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía en un marco irrestricto con excitación simple respecto de una referencia. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises verticales.

Al igual que en el caso σ -RCI(1), se calculó el cuadrado del solapamiento entre las funciones de onda asociadas a los vértices de mínima dispersión σ -UCI(1) y las funciones de onda exactas FCI y, entre las funciones de onda UCI(1) y las funciones de onda FCI. Los resultados obtenidos, mostrados en la Figura 2.21, dejan en claro la capacidad del método σ -UCI(1) para detectar los cuatro estados exactos del sistema molecular tratado, lo que contrasta con los resultados derivados de su homólogo UCI(1), que solo logra dar acceso a tres de los cuatro estados.

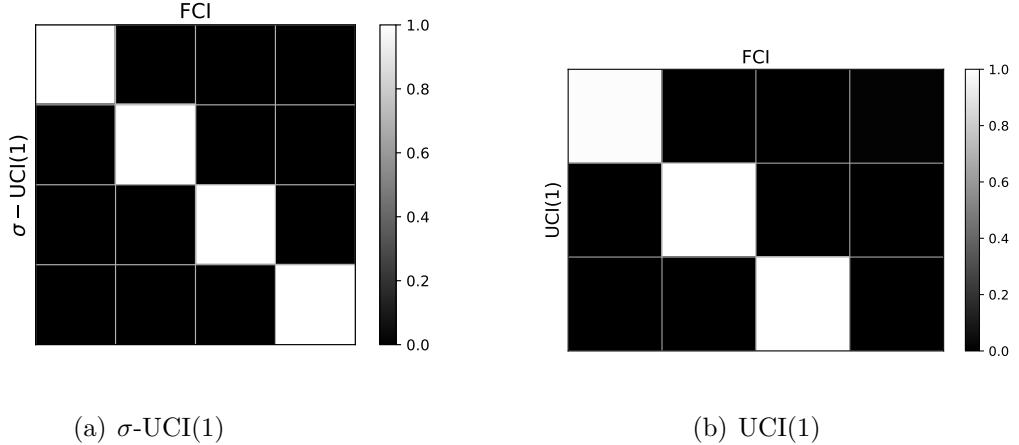


Figura 2.21: Cuadrado del solapamiento entre las funciones de onda: a) σ -UCI(1) y FCI y b) UCI(1) y FCI para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -UCI(1)) o la energía (métodos UCI(1)). Los valores se encuentran dentro del intervalo [0.0000, 0.9999] en el primer caso y en el segundo [0.0000, 0.9869]. La disposición de estados (de arriba a abajo y de izquierda a derecha) se desarrolla de acuerdo a un orden creciente de energía.

2.2.2.5. Conclusiones σ -CI(1)

Hemos descripto métodos de interacción de configuraciones tanto restrictos como irrestrictos basados en expansiones determinantales de funciones de onda en las que los determinantes de Slater interviniéntes presentan excitaciones electrónicas simples a partir de una referencia, fundamentados en la minimización de la dispersión mediante el recocido simulado. Los mismos permiten identificar funciones de onda asociadas a mínimas dispersiones, y a través de ellas tener acceso a su energía y al valor medio del operador de espín al cuadrado $\langle \hat{S}^2 \rangle$. Según hemos visto, la metodología σ -CI(1) permite distinguir a los estados exactos de la molécula de H_2 , lo que se deduce de la Figura 2.22, donde cada uno de los vértices de las paráolas de mínima dispersión coincide con las respectivas energías FCI así como el hecho de que los escalones energéticos resultantes del valor medio del Hamiltoniano $\langle \hat{H} \rangle$, usando las funciones de onda de estos mínimos, yacen sobre las energías exactas FCI.

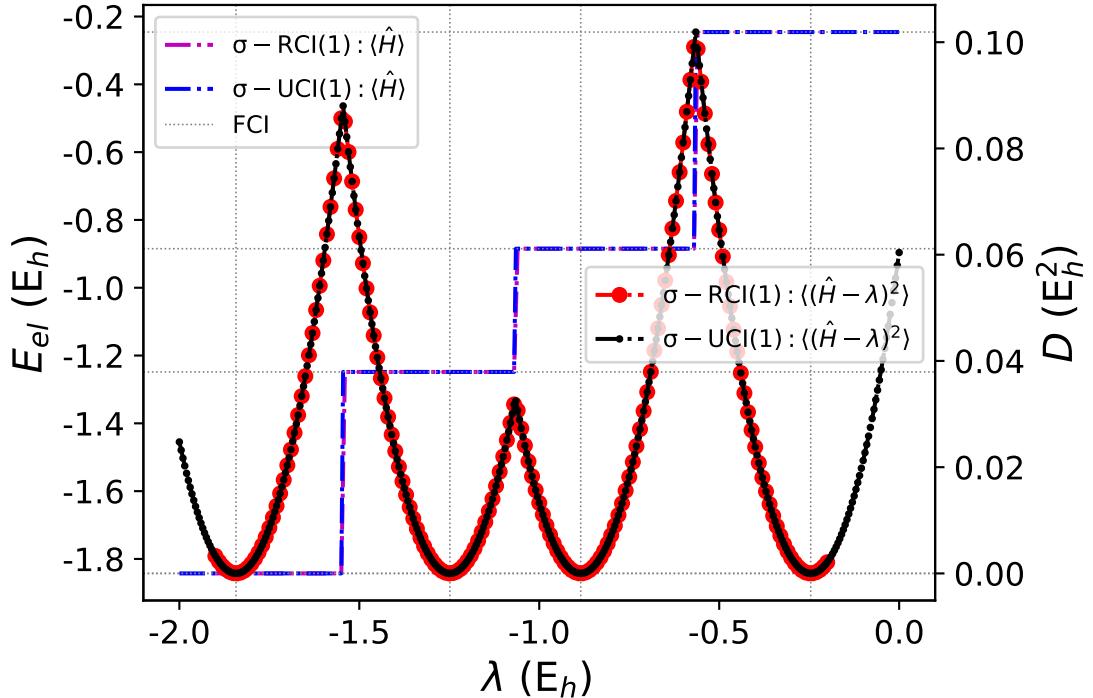


Figura 2.22: Energías electrónicas E_{el} (curvas escalonadas violetas y azules) y mínima dispersión de energía $D(E_h^2)$ (parábolas rojas y negras) en función de λ para la molécula de H_2 con distancia internuclear de 0.75 Å. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises tanto verticales como horizontales.

Por otro lado, el cálculo del cuadrado del solapamiento entre las funciones de onda halladas con σ -CI(1) y los estados FCI mostró un solapamiento perfecto entre ambos conjuntos de funciones. La comparación entre las energías obtenidas desde los métodos σ -CI(1) y aquellas que resultan de la minimización por energía CI(1), junto con sus respectivos valores medios del cuadrado del operador de espín, se muestran en la Figura 2.23. Como puede observarse, los métodos σ - logran replicar los estados FCI con total exactitud, tanto a nivel energético como en valor medio $\langle \hat{S}^2 \rangle$, mientras que los métodos tradicionales como RCI(1) y UCI(1) no logran identificar el estado más excitado. En la Tabla 2.2 se presenta un resumen de lo expuesto.

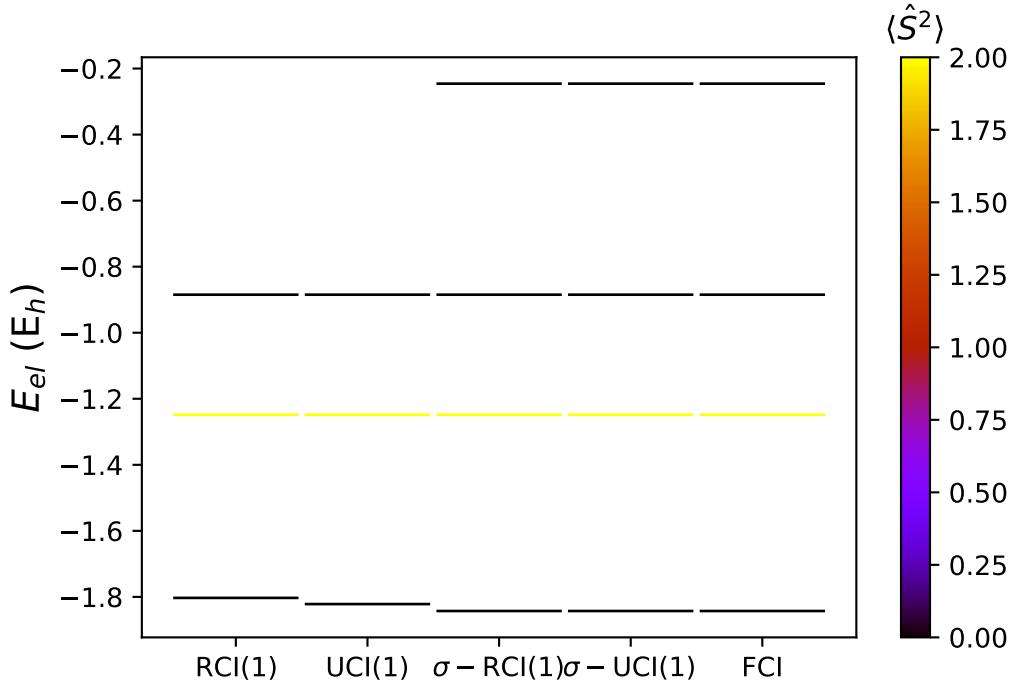


Figura 2.23: Energías electrónicas de la molécula de H_2 . Los colores corresponden al valor medio del operador de espín al cuadrado, $\langle \hat{S}^2 \rangle$, asignados a un mapa de colores. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RCI(1) y σ -UCI(1)) o la energía (métodos RCI(1) y UCI(1)). Los resultados proporcionados por el tratamiento FCI se han incluido para su comparación.

Adicionalmente, hemos llevado a cabo una serie de cálculos numéricos destinados al tratamiento de la molécula de hidrógeno en configuraciones geométricamente estiradas, proporcionando la determinación de las correspondientes curvas de energía potencial. Los resultados obtenidos son presentados en la Figura 2.24, que muestra comportamientos similares a los ya descriptos en la situación de equilibrio de la molécula, tanto en términos de valores de energía como en la identificación de los estados electrónicos del sistema.

Debe notarse que la curva de energía potencial del primer estado excitado obtenida mediante el método tradicional UCI(1) posee un cambio abrupto en su primera derivada con respecto al parámetro geométrico R_{HH} alrededor de $R_{HH} = 1.1 \text{ \AA}$. Esto se debe a la naturaleza de la elección del estado de referencia desde donde se realizan las excitaciones simples, que se mantiene fija a lo largo de toda la curva y no necesariamente resulta ser la óptima a lo largo de ella. El estudio en profundidad de las causas de este comportamiento,

directamente relacionado con la ruptura de simetría espacial del conjunto base orbitalario empleado para construir los determinantes de las expansiones de las funciones de onda, ha sido recientemente expuesto en [44].

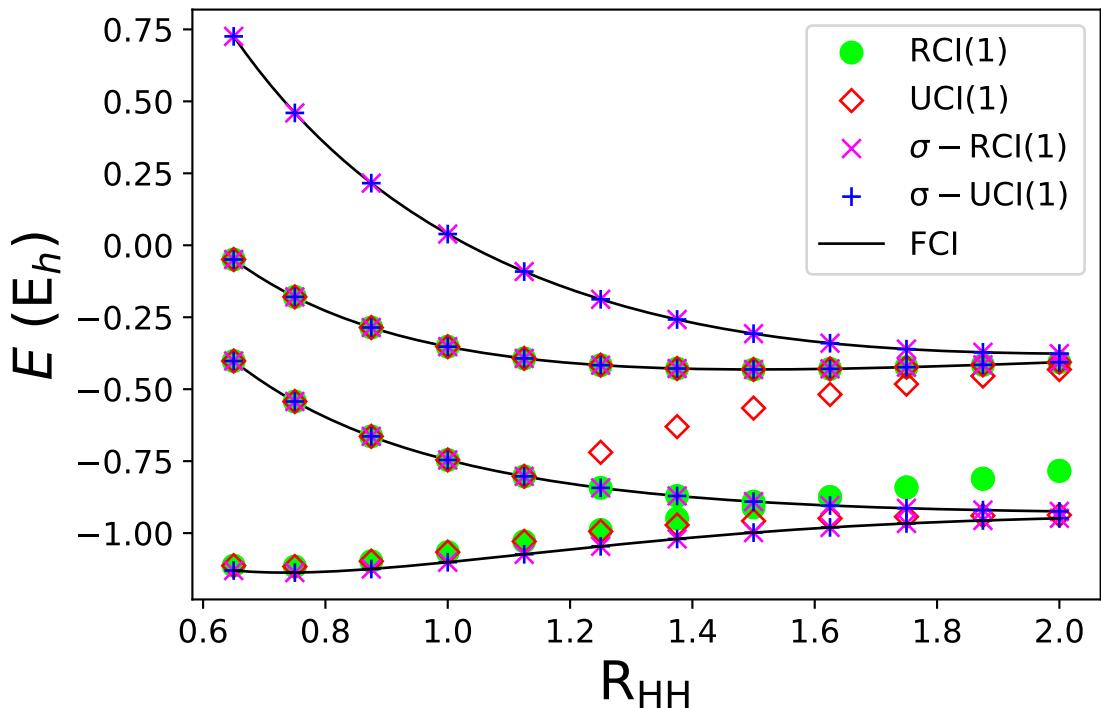


Figura 2.24: Curvas de energía potencial para la molécula de H_2 en función de la longitud del enlace R_{HH} (\AA). Los puntos de esta figura representan los resultados obtenidos con cada método aproximado y las curvas sólidas corresponden a soluciones FCI. Los resultados proceden del conjunto de bases atómicas STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RCI(1) y σ -UCI(1)) o la energía (métodos RCI(1) y UCI(1)).

Estado	RCI(1)	UCI(1)	$\sigma - \text{RCI}(1)$	$\sigma - \text{UCI}(1)$	FCI
0	-1.8026 [0.000]	-1.8217 [0.000]	-1.8427 [0.000]	-1.8427 [0.000]	-1.8427 [0.000]
1	-1.2484 [2.000]	-1.2484 [2.000]	-1.2483 [2.000]	-1.2483 [2.000]	-1.2484 [2.000]
2	-0.8848 [0.000]	-0.8848 [0.000]	-0.8848 [0.000]	-0.8848 [0.000]	-0.8848 [0.000]
3			-0.2458 [0.000]	-0.2458 [0.000]	-0.2458 [0.000]

Cuadro 2.2: Espectros de energía electrónica σ -RCI(1) y σ -UCI(1) para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. También se incluyen los espectros RCI(1), UCI(1) y FCI para su comparación. En ambos casos los resultados energéticos están expresados en unidades E_h y se obtuvieron a partir del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RCI(1) y σ -UCI(1)) y a partir del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la energía (métodos RCI(1) y UCI(1)). Valores de $\langle \hat{S}^2 \rangle$ entre corchetes. Los estados se etiquetan según su aparición en cada método.

2.3. Metodologías basada en número de precedencia

En las siguientes secciones se mostrarán y analizarán los resultados brindados por las metodologías basadas en número de precedencia en marcos tanto restrictos como irrestrictos y quedará en evidencia las ventajas de los métodos que minimizan la dispersión energética frente a los que minimizan la energía.

2.3.1. σ -DOCI

En los métodos de interacción de configuraciones basados en número de precedencia deja de tener sentido hablar de un determinante de Slater de referencia. Los determinantes de Slater que pertenezcan a este subespacio deben respetar el número de precedencia estipulado por el método. En el caso DOCI el número de precedencia de los determinantes de Slater debe ser nulo ($\Omega = 0$), es decir, sólo participan de las expansiones determinantales

de las funciones de onda aquellos determinantes de Slater cuyos orbitales están doblemente ocupados. En la metodología σ -DOCI, se aproximan las funciones de onda mediante funciones de onda DOCI, se selecciona un amplio conjunto de valores del parámetro λ y, para cada uno de estos valores, se realiza una optimización del conjunto de base de orbitales mediante la técnica de recocido simulado basada en la minimización de la dispersión de energía. Este procedimiento de optimización puede considerar la rotación de espín-orbitales apareados que presentan idéntica parte espacial, σ -RDOCI. Alternativamente, las rotaciones pueden realizarse mediante dos procesos independientes, uno para los orbitales α y otro para los orbitales β , dando lugar a diferentes orbitales espaciales de los espín-orbitales apareados, σ -UDOCl. Ambos niveles de teoría son de naturaleza multideterminantal por lo que tienen el potencial para recrear las funciones de onda exactas de la molécula de H_2 .

En la Figura 2.25 se muestran los resultados en términos de energías electrónicas E_{el} y mínima dispersión de energía, para la molécula de hidrógeno con una longitud de enlace $R_{HH} = 0.75 \text{ \AA}$, próxima a la distancia internuclear de equilibrio. Los valores de estas cantidades derivados de los métodos σ -RDOCI y σ -UDOCl se han graficado en un amplio intervalo de valores del parámetro λ . Como puede observarse, la totalidad de energías exactas FCI sólo se reproducen mediante la aplicación del método σ -UDOCl. Esto no ocurre al considerarse el procedimiento σ -RDOCI, ya que éste no permite identificar al estado triplete con valor de energía exacta FCI igual a $-1.2484 E_h$. Esta deficiencia mostrada por el método σ -RDOCI se señala claramente en la representación energética por la ausencia de dicho escalón de energía, y en la representación de la dispersión por la ausencia de la cuasi-parábola correspondiente. Esto se debe al hecho que un estado triplete no puede ser descripto dentro del esquema σ -RDOCI con número de precedencia $\Omega = 0$.

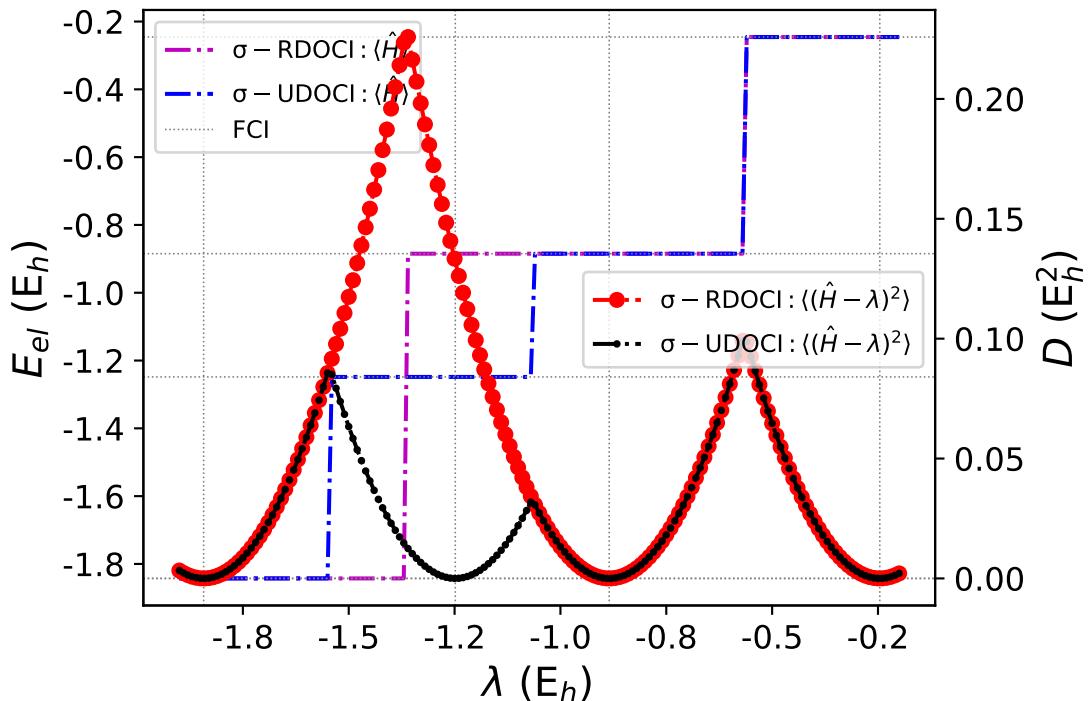


Figura 2.25: Energías electrónicas E_{el} (curvas escalonadas violetas y azules) y mínima dispersión de energía $D(E_h^2)$ (cuasi-paráboles rojas y negras) en función de λ para la molécula de H_2 con distancia internuclear de 0.75 Å. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises tanto verticales como horizontales.

Para complementar este estudio, en las Figuras 2.26 y 2.27 presentamos los valores (al cuadrado) del solapamiento entre las funciones de onda de cada método y las funciones de onda FCI en todo el intervalo de energía. Como puede observarse, el método σ -UDOCI accede a los cuatro estados de la molécula de manera exacta mientras que σ -RDOCI no puede acceder al primer excitado triplete, en total concordancia con el enfoque energético. Sus homólogos RDOCI y UDOI solo detectan al estado fundamental y al estado más excitado de la molécula de H_2 . Otro enfoque para clarificar esta situación se representa en la Figura 2.28, en la que se comparan los niveles de energías resultantes de los métodos σ -RDOCI y σ -UDOCI junto con los que surgen de los tratamientos RDOCI, UDOI y FCI. La Figura 2.28 también muestra el valor medio del cuadrado del operador de espín $\langle \hat{S}^2 \rangle$ de los estados detectados (violeta para singletes puros y amarillo para tripletes puros).

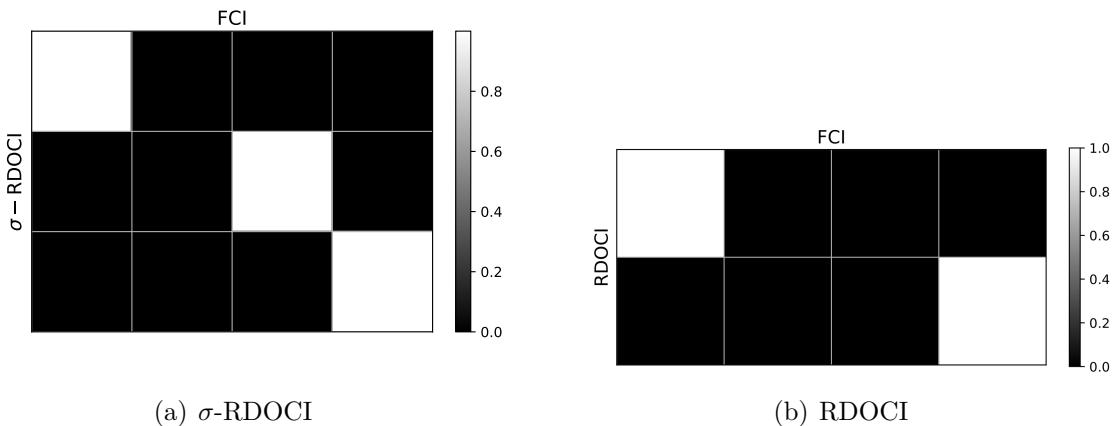


Figura 2.26: Cuadrado del solapamiento entre las funciones de onda: a) σ -RDOCI y FCI y b) RDOCI y FCI para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RDOCI) o la energía (métodos RDOCI). Los valores se encuentran dentro del intervalo [0.0000, 0.9999] en el primer caso y en el segundo [0.0000, 0.9999]. La disposición de estados (de arriba a abajo y de izquierda a derecha) se desarrolla de acuerdo a un orden creciente de energía.

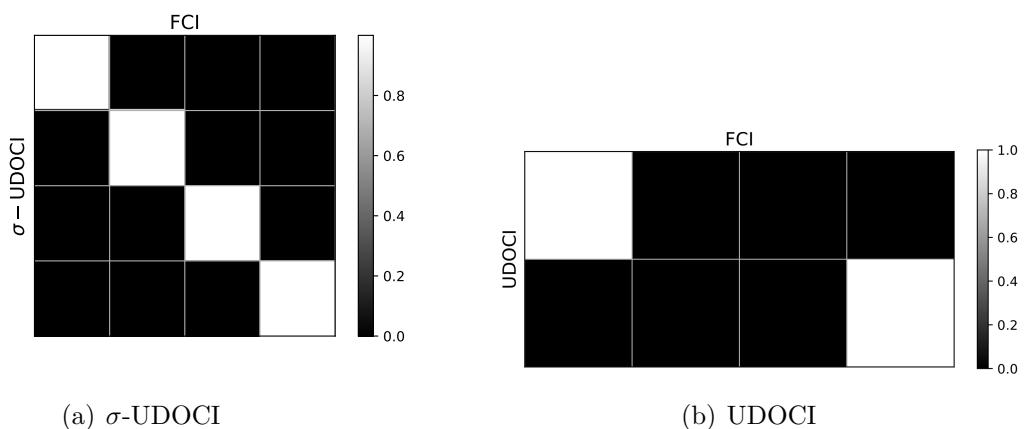


Figura 2.27: Cuadrado del solapamiento entre las funciones de onda: a) σ -UDOCI y FCI y b) UDOI y FCI para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -UDOCI) o la energía (métodos UDOI). Los valores se encuentran dentro del intervalo [0.0000, 0.9999] en el primer caso y en el segundo [0.0000, 0.9999]. La disposición de estados (de arriba a abajo y de izquierda a derecha) se desarrolla de acuerdo a un orden creciente de energía.

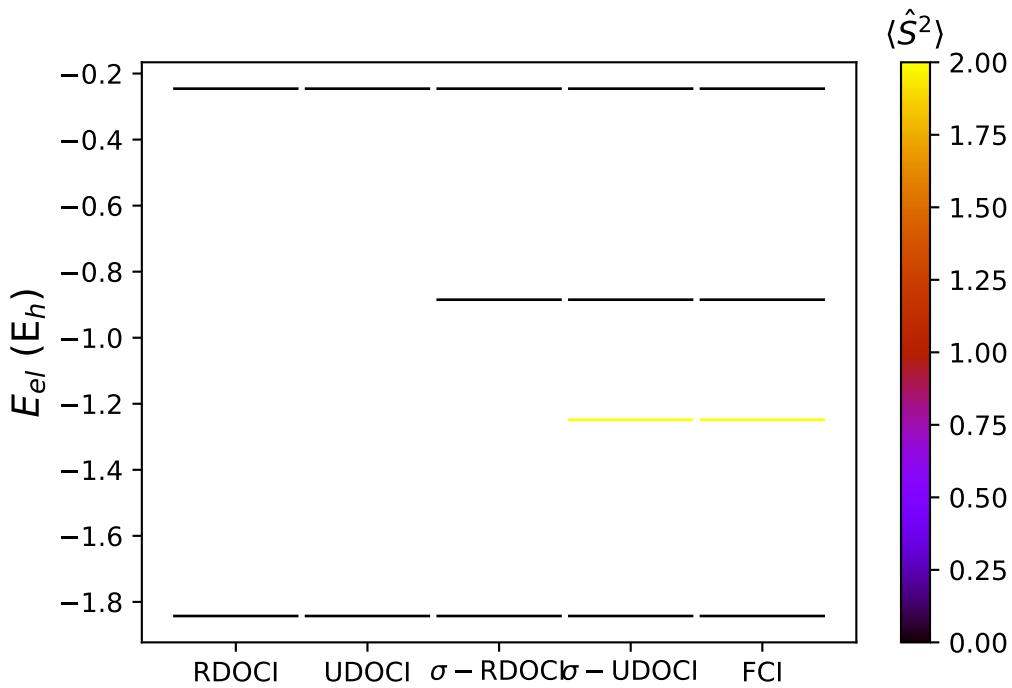


Figura 2.28: Energías electrónicas de la molécula de H_2 . Los colores corresponden al valor medio del operador de espín al cuadrado, $\langle \hat{S}^2 \rangle$, asignados a un mapa de colores. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RDOCI y σ -UDOCI o la energía (métodos RDOCI y UDOI. Los resultados proporcionados por el tratamiento FCI se han incluido para su comparación.

Los métodos RDOCI y UDOI basados en la minimización de la energía que sólo detectan al estado fundamental y más excitado logran resolver la naturaleza singlete de los mismos pero no detectan ni al primer estado excitado singlete ni al primer estado excitado que corresponde a un triplete. Asimismo, el método σ -RDOCI no detecta dicho estado triplete debido a un apareamiento efectivo deficiente del tratamiento restricto pero, sí detecta a los estados restantes resolviendo correctamente su naturaleza de espín. El método σ -UDOCI logra identificar con total exactitud a todos los estados tanto a nivel energético como de espín. La Tabla 2.3 muestra los valores numéricos de las energías y espín de los estados hallados con estas diferentes metodologías. Adicionalmente, hemos realizado una serie de cálculos para la molécula de H_2 en configuraciones estiradas, dando origen a las curvas de energía potencial presentadas en la Figura 2.29. Se observa un comportamiento similar al descripto en configuración de equilibrio ya sea en términos de

energía como en el de identificación de los estados electrónicos.

Estado	RDOCI	UDOCI	σ – RDOCI	σ – UDOC	FCI
0	-1.8427 [0.000]	-1.8427 [0.000]	-1.8427 [0.000]	-1.8427 [0.000]	-1.8427 [0.000]
1	-0.2458 [0.000]	-0.2458 [0.000]	-0.8848 [0.000]	-1.2484 [2.000]	-1.2484 [2.000]
2			-0.2458 [0.000]	-0.8848 [0.000]	-0.8848 [0.000]
3				-0.2458 [0.000]	-0.2458 [0.000]

Cuadro 2.3: Espectros de energía electrónica σ -RDOCI y σ -UDOCI para la molécula de H_2 con distancia internuclear 0.75 Å. También se incluyen los espectros RDOCI, UDOC y FCI para su comparación. En ambos casos los resultados energéticos están expresados en unidades E_h y se obtuvieron a partir del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RDOCI y σ -UDOCI) y a partir del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la energía (métodos RDOCI y UDOC). Valores de $\langle \hat{S}^2 \rangle$ entre corchetes. Los estados se etiquetan según su aparición en cada método.

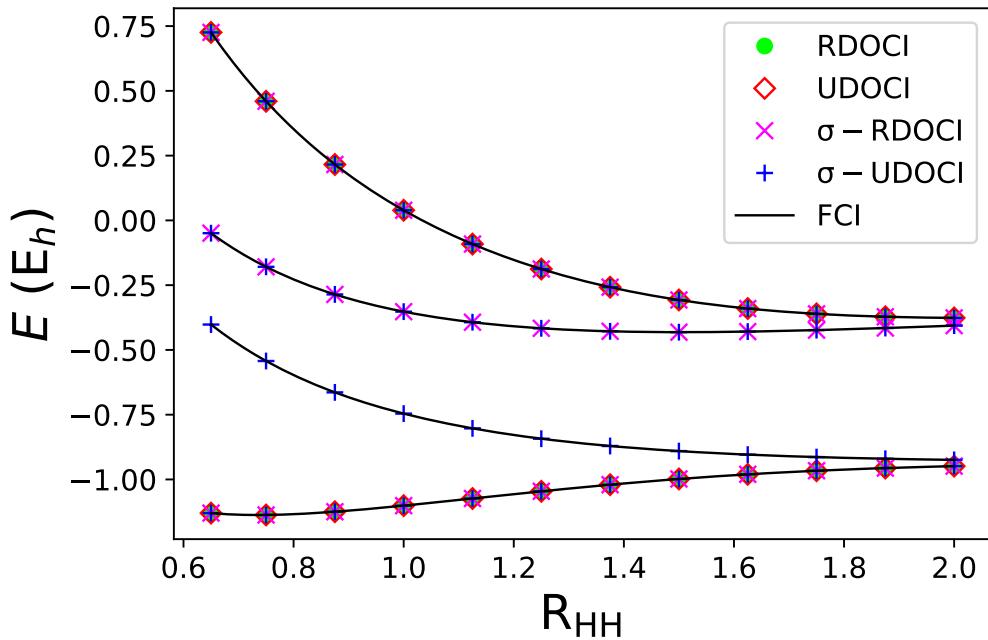


Figura 2.29: Curvas de energía potencial para la molécula de H_2 en función de la longitud del enlace R_{HH} (Å). Los puntos de esta figura representan los resultados obtenidos con cada método aproximado y las curvas sólidas corresponden a soluciones FCI. Los resultados proceden del conjunto de bases atómicas STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RDOCI y σ -UDOCI) o la energía (métodos RDOCI y UDOC).

El cluster atómico lineal H_4 , descripto mediante la base atómica STO-3G posee veinte estados electrónicos singletes, quince tripletes y un quíntuplete. Estos números de estados se corresponden a las dimensiones de los espacios FCI que pueden construirse desde cuatro electrones en cuatro orbitales espaciales y valores de espín $S=0$, $S=1$, y $S=2$. Debido a la estructura de las funciones de onda de número de precedencia nula, solo consideraremos estados con proyecciones $S_z = 0$. En la Figura 2.30 se presentan las energías electrónicas E_{el} y la mínima dispersión de energía para este cluster atómico lineal, a distancia internuclear $R_{HH} = 0.75 \text{ \AA}$, en función del parámetro λ .

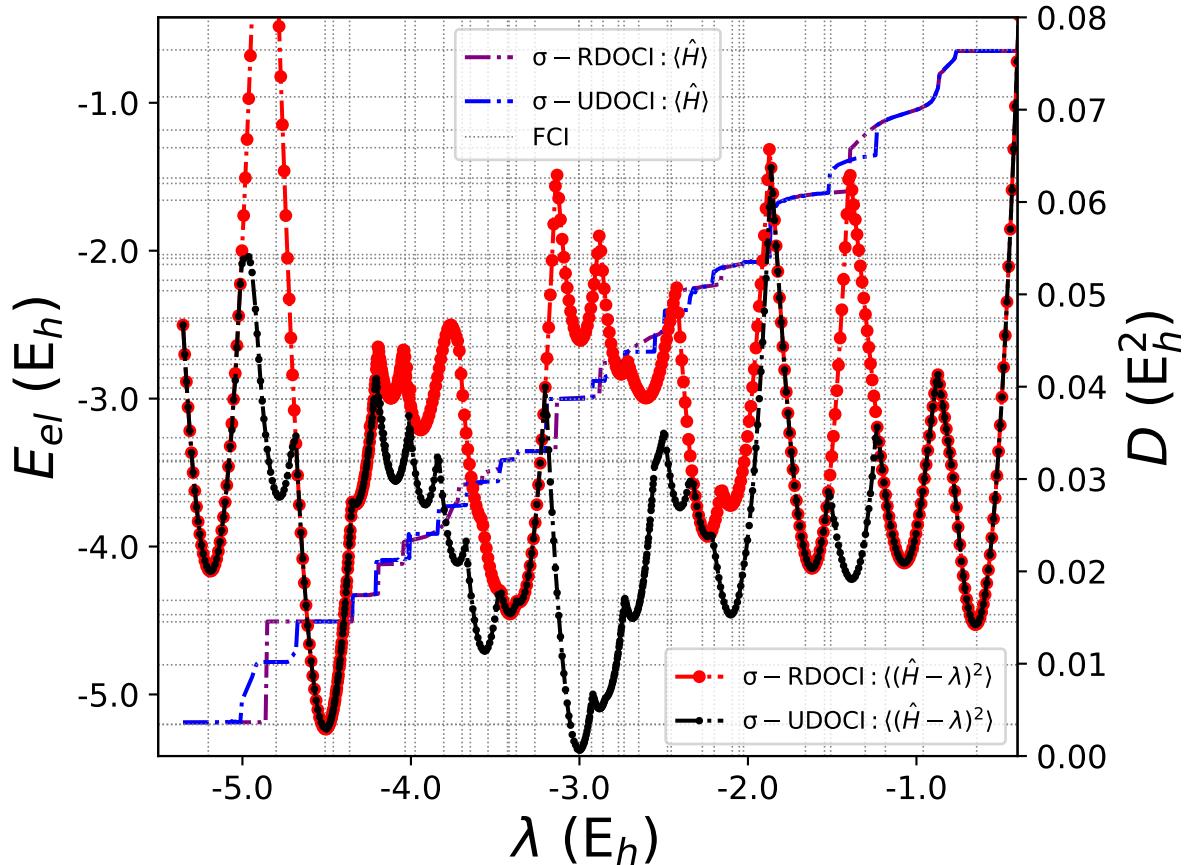


Figura 2.30: Energías electrónicas E_{el} (curvas escalonadas violetas y azules) y mínima dispersión de energía $D(E_h^2)$ (cuasi-parábolas rojas y negras) en función de λ para el cluster H_4 con distancia internuclear de 0.75 \AA . Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas grises tanto verticales como horizontales.

Como puede observarse, el método σ -UDOCI reproduce de manera aceptable las energías FCI, mientras que el σ -RDOCI presenta algunas deficiencias, claramente señaladas por la ausencia de varias cuasi-paráboles en su correspondiente representación. Esto se condice con los resultados expuestos en las Figuras 2.31 y 2.32, que presentan los valores (al cuadrado) del solapamiento entre las funciones de onda de cada método y las funciones de onda FCI en todo el intervalo de energía. Se puede notar que sus homólogos RDOCI y UDOCI son mucho más limitados en la detección de estados del sistema.

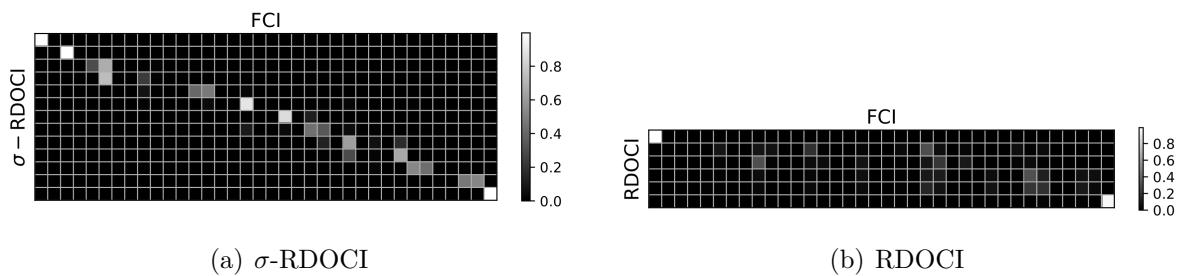


Figura 2.31: Cuadrado del solapamiento entre las funciones de onda: a) σ -RDOCI y FCI y b) RDOCI y FCI para el cluster lineal H_4 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RDOCI) o la energía (métodos RDOCI). Los valores se encuentran dentro del intervalo [0.0000, 0.9999] en el primer caso y en el segundo [0.0000, 0.9999]. La disposición de estados (de arriba a abajo y de izquierda a derecha) se desarrolla de acuerdo a un orden creciente de energía.

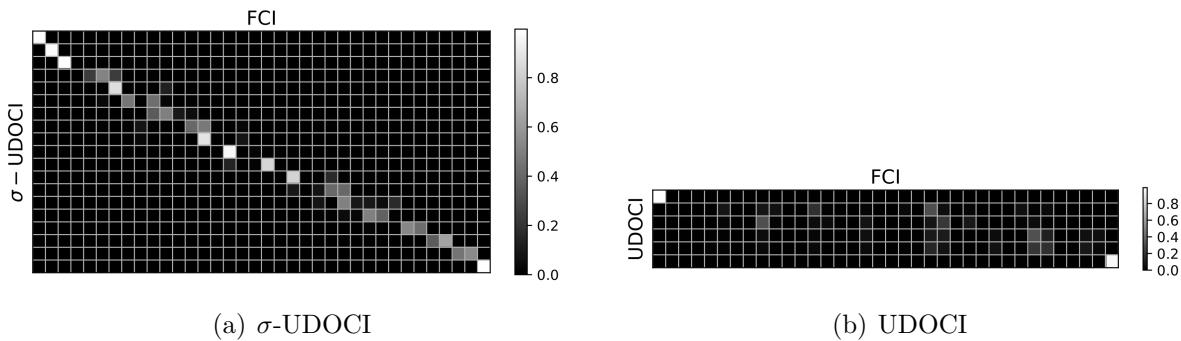


Figura 2.32: Cuadrado del solapamiento entre las funciones de onda: a) σ -UDOCI y FCI y b) UDOCI y FCI para el cluster lineal H_4 con distancia internuclear 0.75 Å. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -UDOCI) o la energía (métodos UDOCI). Los valores se encuentran dentro del intervalo [0.0000, 0.9999] en el primer caso y en el segundo [0.0000, 0.9999]. La disposición de estados (de arriba a abajo y de izquierda a derecha) se desarrolla de acuerdo a un orden creciente de energía.

Estos resultados se ven reforzados en la Figura 2.33, donde se comparan las energías halladas por los distintos métodos con las energías exactas FCI. La Tabla 2.4 reúne los valores numéricos analizados para el cluster atómico lineal H_4 con distancia internuclear $R_{HH}=0.75$ Å.

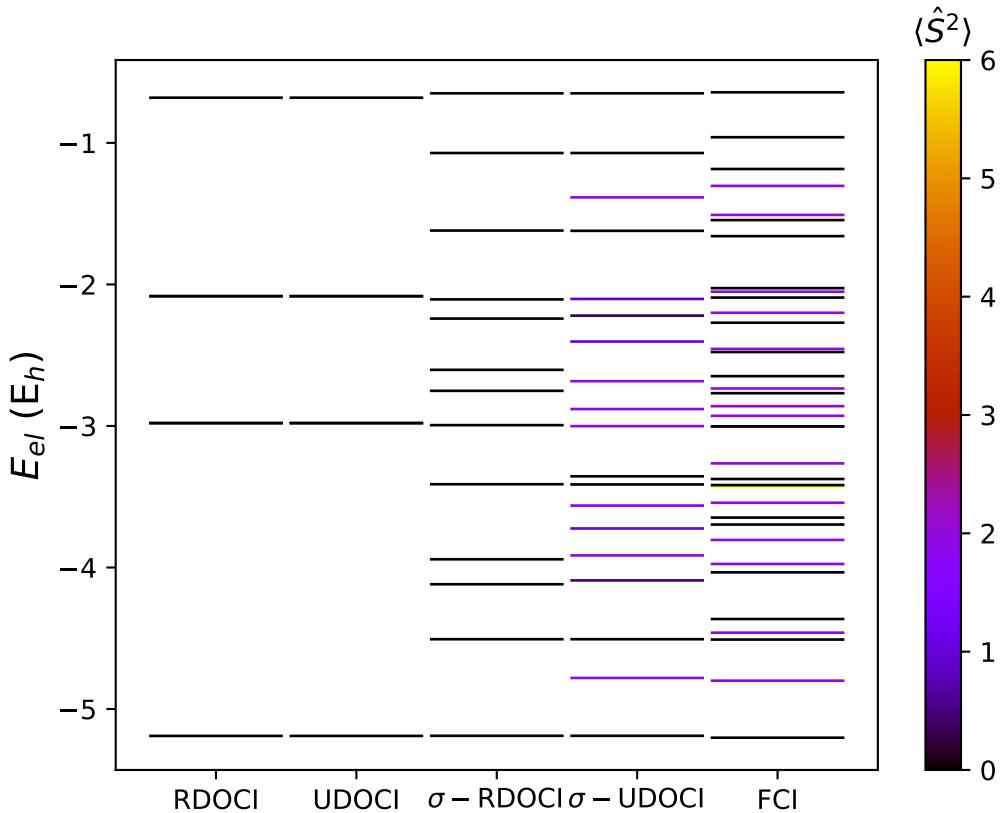


Figura 2.33: Energías electrónicas del cluster lineal H_4 . Los colores corresponden al valor medio del operador de espín al cuadrado, $\langle \hat{S}^2 \rangle$, asignados a un mapa de colores. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RDOCI y σ -UDOCI o la energía (métodos RDOCI y UDOCI. Los resultados proporcionados por el tratamiento FCI se ha incluido para su comparación.

Cuadro 2.4: Espectros de energía electrónica σ -RDOCI y σ -UDOCI para el cluster lineal H_4 . También se incluyen los espectros RDOCI, UDOCI y FCI para su comparación. En ambos casos los resultados energéticos están expresados en unidades E_h y se obtuvieron a partir del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RDOCI y σ -UDOCI) y a partir del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la energía (métodos RDOCI y UDOCI). Valores de $\langle \hat{S}^2 \rangle$ entre corchetes. Los estados se etiquetan según su aparición en cada método.

Estado	RDOCI	UDOCI	σ – RDOCI	σ – UDOCI	FCI
0	-5.1900 [0.000]	-5.1900 [0.000]	-5.1892 [0.000]	-5.1892 [0.000]	-5.2026 [0.000]
1	-2.9803 [0.000]	-2.9803 [0.000]	-4.5067 [0.000]	-4.7806 [2.000]	-4.7998 [2.000]
2	-2.9790 [0.000]	-2.9790 [0.000]	-4.1185 [0.000]	-4.5067 [0.001]	-4.5091 [0.000]
3	-2.0830 [0.000]	-2.0830 [0.000]	-3.9420 [0.000]	-4.0911 [0.477]	-4.4605 [2.000]
4	-2.0828 [0.000]	-2.0828 [0.000]	-3.4117 [0.000]	-3.9145 [2.000]	-4.3641 [0.000]
5	-0.6805 [0.000]	-0.6805 [0.000]	-2.9942 [0.000]	-3.7242 [0.997]	-4.0343 [0.000]
6			-2.7518 [0.000]	-3.5626 [1.564]	-3.9750 [2.000]
7			-2.6035 [0.000]	-3.4133 [0.000]	-3.8052 [2.000]
8			-2.2413 [0.000]	-3.3558 [0.000]	-3.6965 [0.000]
9			-2.1057 [0.000]	-3.0012 [2.000]	-3.6474 [0.000]
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
Estado	RDOCI	UDOCI	$\sigma - \text{RDOCI}$	$\sigma - \text{UDOCI}$	FCI	
10			-1.6193 [0.000]	-2.8804 [1.983]	-3.5425 [2.000]	
11			-1.0715 [0.000]	-2.6836 [2.000]	-3.4266 [6.000]	
12			-0.6497 [0.000]	-2.4034 [1.026]	-3.4177 [0.000]	
13				-2.2204 [0.289]	-3.3749 [0.000]	
14				-2.1026 [0.846]	-3.2644 [2.000]	
15				-1.6213 [0.000]	-3.0041 [2.000]	
16				-1.3849 [2.000]	-3.0026 [0.000]	
17				-1.0715 [0.000]	-2.9284 [2.000]	
18				-0.6497 [0.000]	-2.8601 [2.000]	
19					-2.7685 [0.000]	
20					-2.7352 [2.000]	
21					-2.6481 [0.000]	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
Estado	RDOCI	UDOCI	$\sigma - \text{RDOCI}$	$\sigma - \text{UDOCI}$	FCI
22					-2.4774 [0.000]
23					-2.4555 [2.000]
24					-2.2704 [0.000]
25					-2.2002 [2.000]
26					-2.0929 [0.000]
27					-2.0514 [2.000]
28					-2.0264 [0.000]
29					-1.6589 [0.000]
30					-1.5454 [0.000]
31					-1.5089 [2.000]
32					-1.3037 [2.000]
33					-1.1844 [0.000]
34					-0.9599 [0.000]
35					-0.6425 [0.000]

La Figura 2.34 presenta las curvas de energía potencial para los estados exactos FCI correspondientes al cluster atómico lineal H_4 bajo estiramiento simétrico en un amplio intervalo de distancias internucleares. En dicha figura hemos señalado los resultados derivados del método σ -DOCI en sus versiones restricta e irrestricta para evidenciar su cercanía a las predicciones del tratamiento FCI. Asimismo, mostramos los resultados obtenidos a partir de los métodos RDOCI y UDOCI que resultan estar más alejados de los correspondientes al tratamiento exacto, principalmente a grandes distancias internucleares.

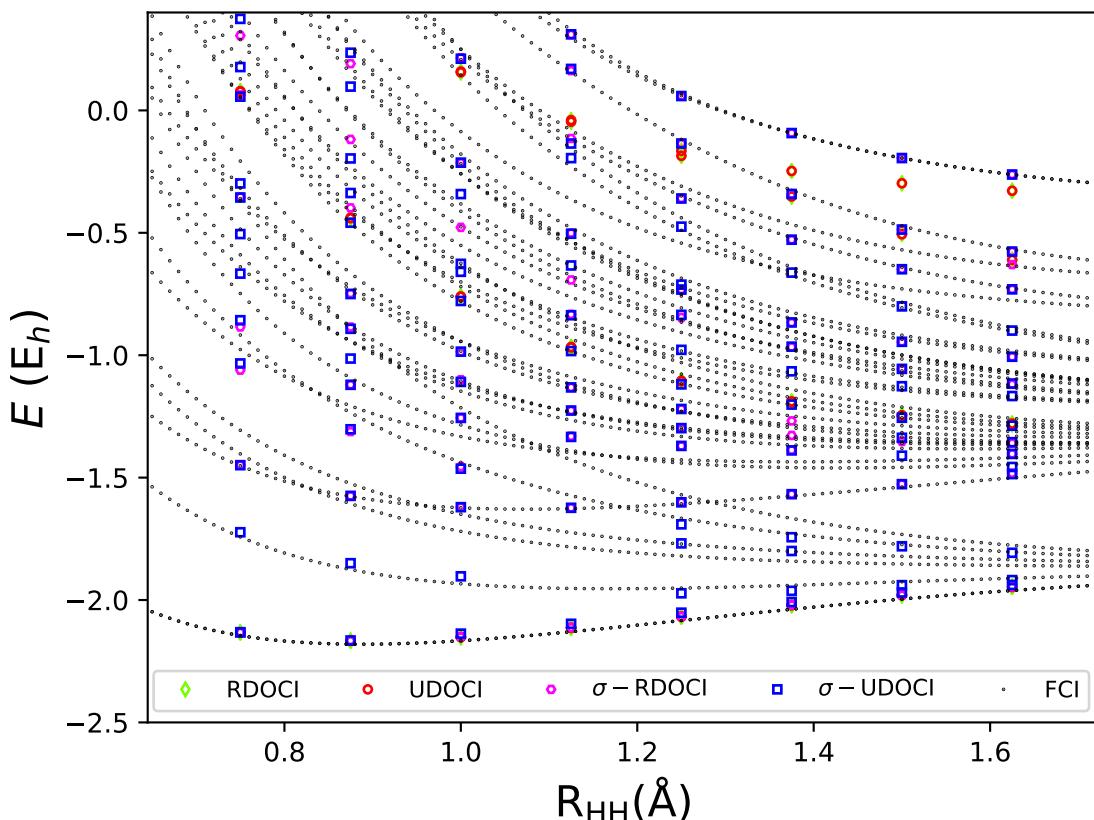


Figura 2.34: Curvas de energía potencial para el cluster lineal H_4 en función de la longitud del enlace R_{HH} (\AA). Los puntos de esta figura representan los resultados obtenidos con cada método aproximado y las curvas en líneas punteadas corresponden a soluciones FCI. Los resultados proceden del conjunto de bases atómicas STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RDOCI y σ -UDOCI o la energía (métodos RDOCI y UDOCI).

El espectro electrónico del átomo de berilio, descripto en la base atómica mínima STO-3G, consta de cincuenta singletes, cuarenta y cinco tripletes y cinco quintupletes. Nuevamente, consideraremos estados con proyección $S_z = 0$. El número de estados resultantes es demasiado elevado para ser representado en su conjunto y, en consecuencia, este tipo de resultados se han distribuido en tres figuras diferentes, correspondiendo cada una de ellas a un subintervalo parcial de energía. En las Figuras 2.35, 2.36 y 2.37 se han representado las energías electrónicas E_{el} y los mínimos valores de dispersión en función de los valores del parámetro λ . La Figura 2.35 muestra los resultados para el intervalo de energía [-14.5, -13.9] E_h , mientras que las Figuras 2.36 y 2.37 presentan los resultados correspondientes a los intervalos de energía [-10.4, -9.7] E_h y [-4.6, -3.9] E_h , respectivamente, de modo que se cubre el conjunto completo de estados predichos. El análisis de estas figuras pone de manifiesto la superior capacidad de identificación del método σ -UDOCI en comparación con σ -RDOCI.

Asimismo, los resultados energéticos de σ -RDOCI y σ -UDOCI también se han visualizado para cada subintervalo energético en las Figuras. 2.38, 2.39 y 2.40, donde pueden compararse fácilmente con los predichos por los métodos RDOCI, UDOCI y FCI. Obviamente, el método σ -UDOCI proporciona resultados más cercanos a los exactos FCI que cualquier otro procedimiento y tanto el método σ -RDOCI como el σ -UDOCI poseen una capacidad mucho mayor para identificar estados que sus homólogos RDOCI y UDOCI.

Para complementar este estudio, presentamos en la Figura 2.41 los valores (al cuadrado) del solapamiento entre las funciones de onda de cada método y las funciones de onda FCI para el átomo de berilio, en todo el intervalo de energía [-14.5,-3.9] E_h . Como puede observarse, los valores más altos encontrados proceden de los métodos σ -UDOCI y σ -RDOCI, en plena concordancia con el análisis energético. En la Tabla 2.5 se expone un resumen de los datos numéricos de energía y espín de los estados detectados con las diversas metodologías tratadas y con las soluciones exactas del átomo de berilio.

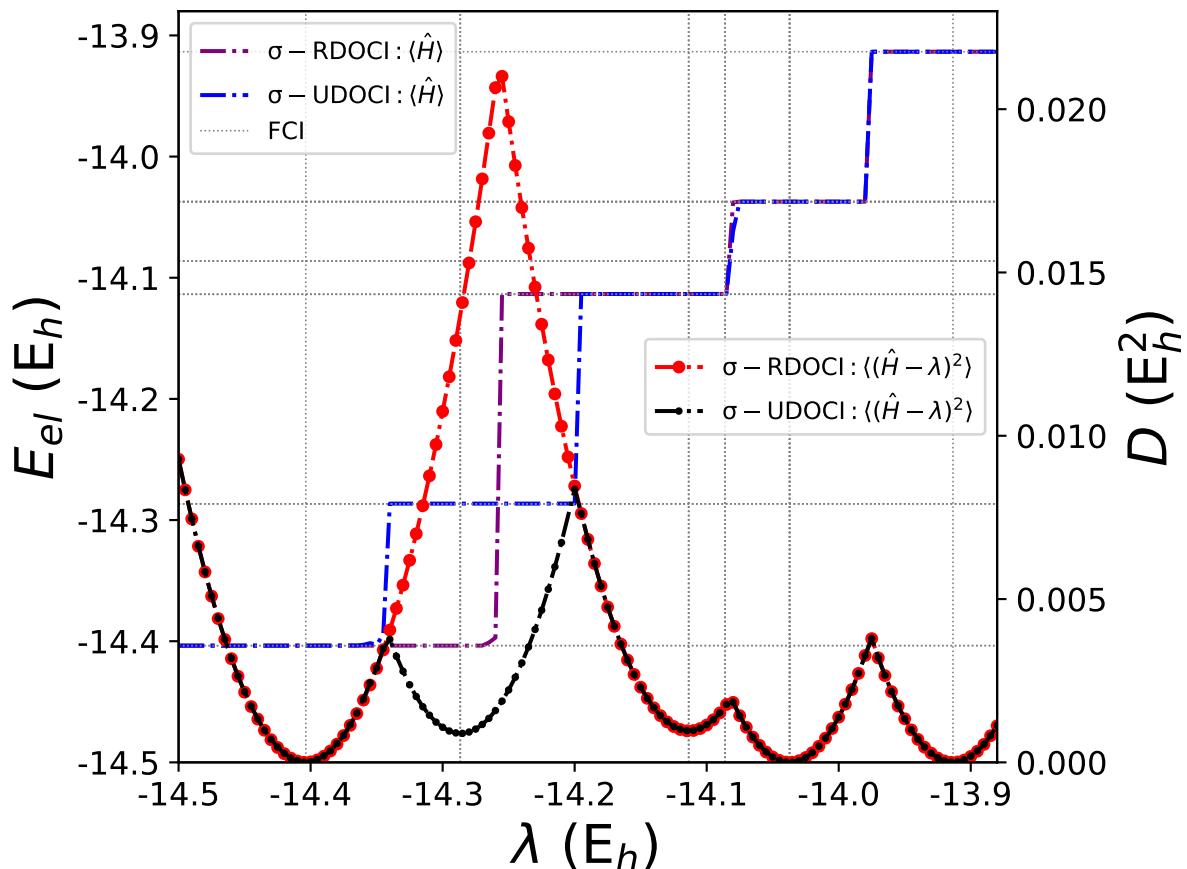


Figura 2.35: Energías electrónicas E_{el} (curvas escalonadas violetas y azules) y mínima dispersión de energía $D(E_h^2)$ (cuasi-paráboles en rojo y negro) en función de λ , para el átomo de berilio en el intervalo de energías [-14,5, -13,9] E_h . Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimizan la dispersión de energía. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas.

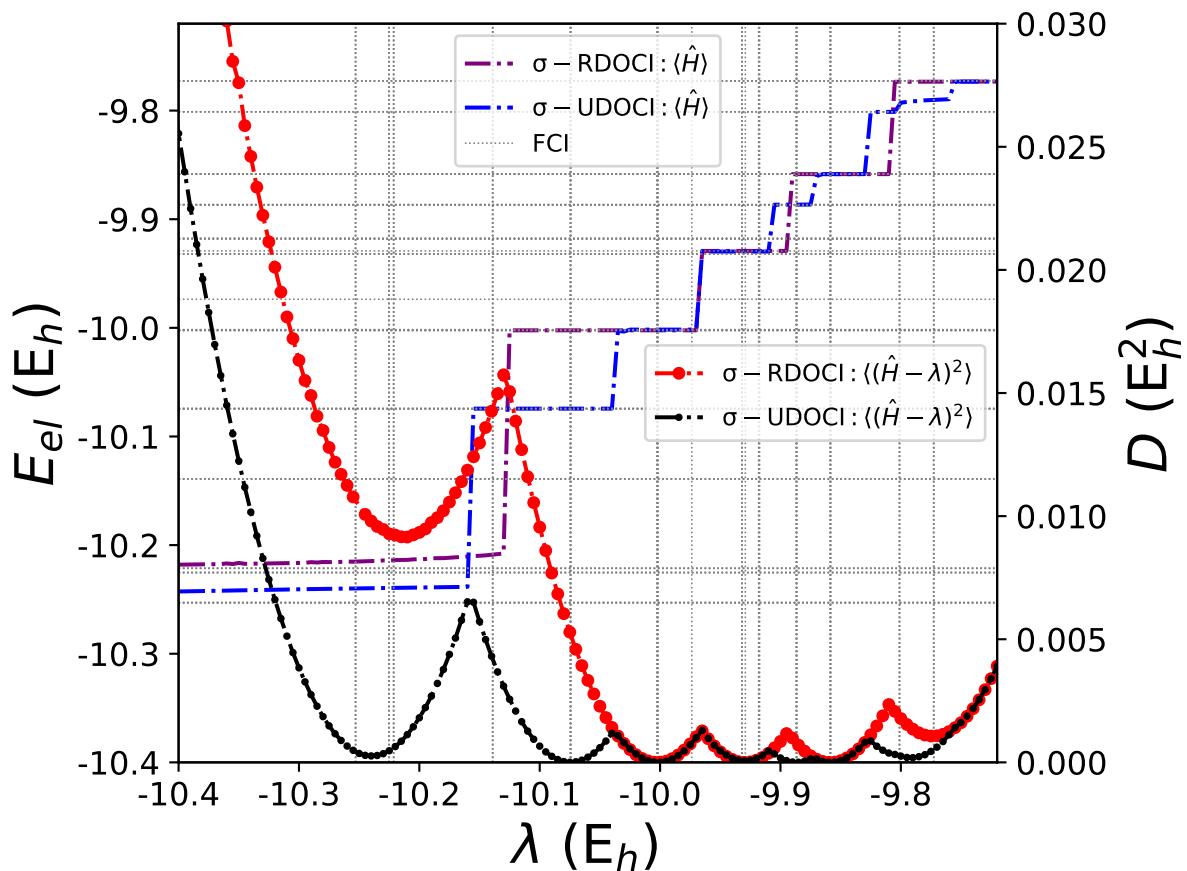


Figura 2.36: Energías electrónicas E_{el} (curvas escalonadas violetas y azules) y mínima dispersión de energía $D(E_h^2)$ (cuasi-paráboles en rojo y negro) en función de λ , para el átomo de berilio en el intervalo de energías [-10,4, -9,7] E_h . Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimizan la dispersión de energía. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas.

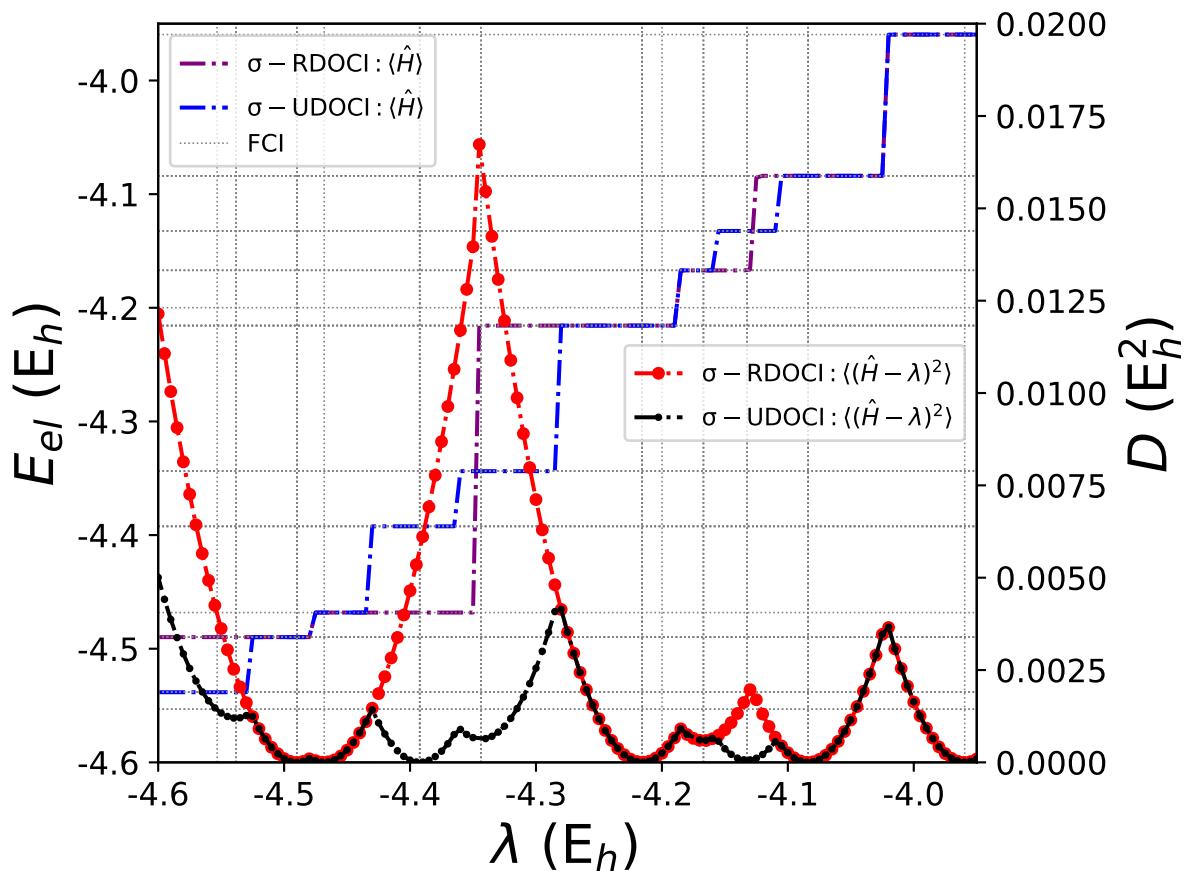


Figura 2.37: Energías electrónicas E_{el} (curvas escalonadas violetas y azules) y mínima dispersión de energía $D(E_h^2)$ (cuasi-paráolas en rojo y negro) en función de λ , para el átomo de berilio en el intervalo de energías $[-4,6, -3,9] E_h$. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimizan la dispersión de energía. Las energías FCI se muestran en líneas punteadas.

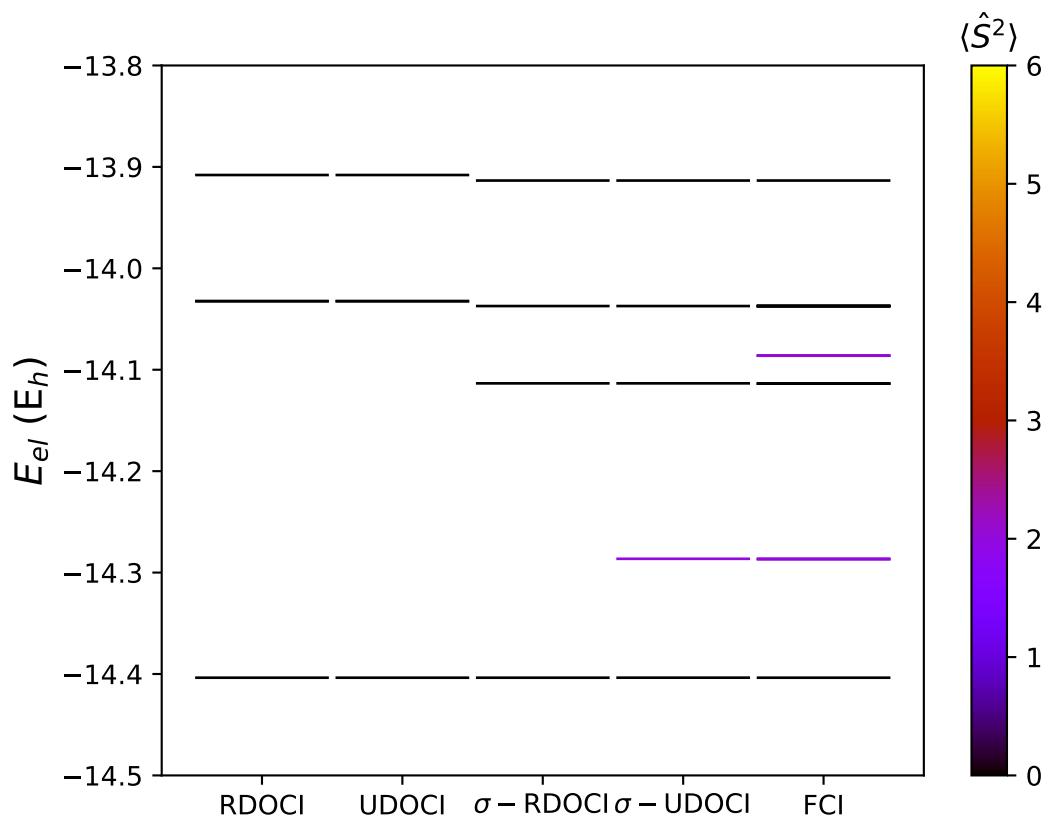


Figura 2.38: Energías electrónicas del átomo de berilio en el intervalo de energías [-14.5, -13.9] E_h . Los colores corresponden al valor medio del operador de espín al cuadrado, $\langle \hat{S}^2 \rangle$, asignados a un mapa de colores. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RDOCI y σ -UDOCI) o la energía (métodos RDOCI y UDOI). Los resultados proporcionados por las metodologías RDOCI, UDOI y FCI se han incluido para su comparación.

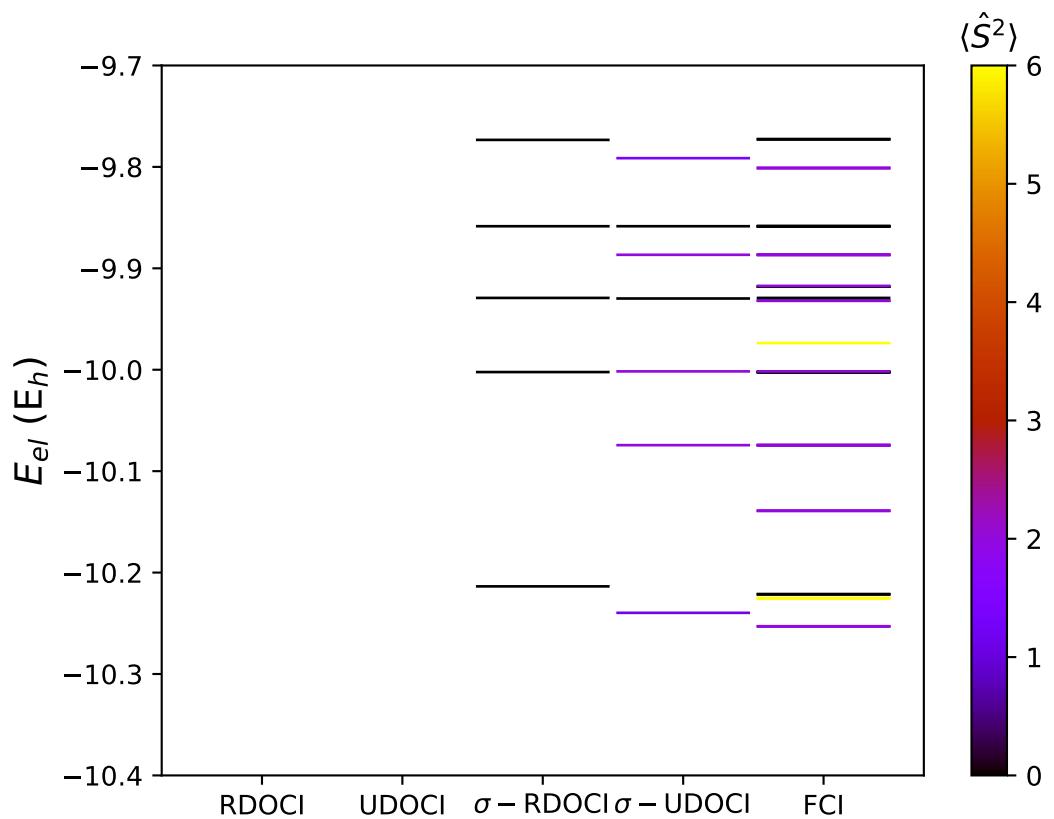


Figura 2.39: Energías electrónicas del átomo de berilio en el intervalo de energías [-10.5, -9.7] E_h . Los colores corresponden al valor medio del operador de espín al cuadrado, $\langle \hat{S}^2 \rangle$, asignados a un mapa de colores. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RDOCI y σ -UDOCI) o la energía (métodos RDOCI y UDOCI). Los resultados proporcionados por las metodologías RDOCI, UDOCI y FCI se han incluido para su comparación.

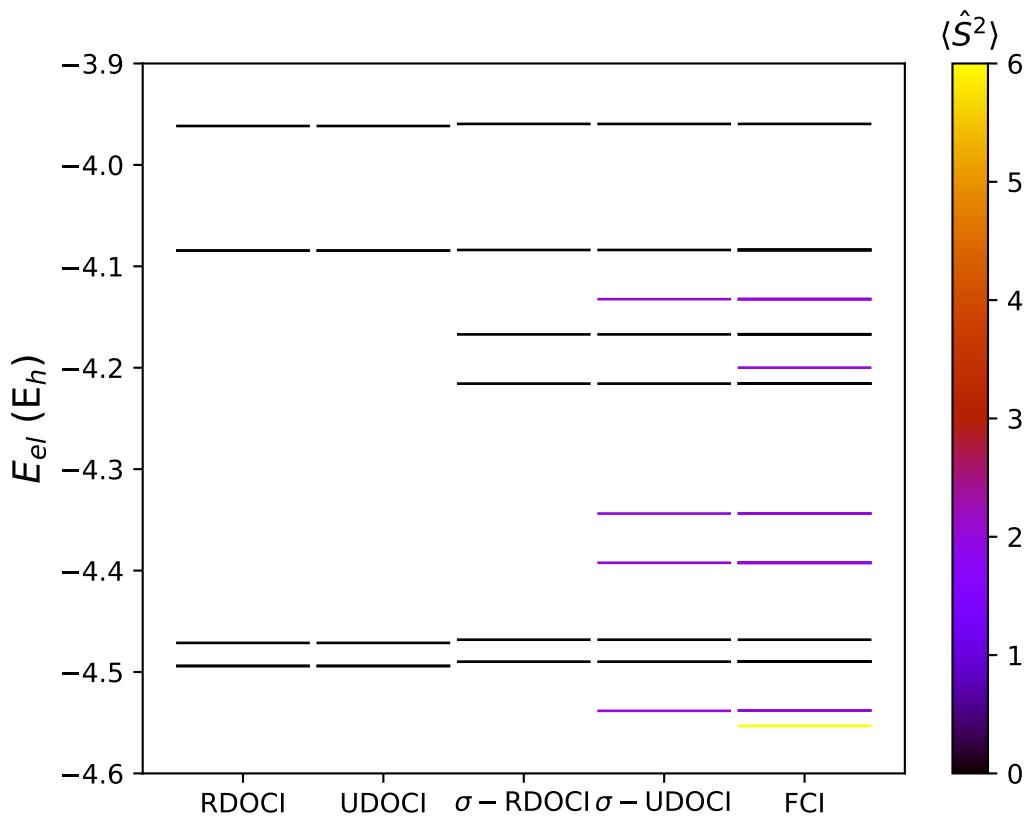


Figura 2.40: Energías electrónicas del átomo de berilio en el intervalo de energías [-4.6, -3.9] E_h . Los colores corresponden al valor medio del operador de espín al cuadrado, $\langle \hat{S}^2 \rangle$, asignados a un mapa de colores. Los resultados surgen del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RDOCI y σ -UDOCI) o la energía (métodos RDOCI y UDOI). Los resultados proporcionados por las metodologías RDOCI, UDOI y FCI se han incluido para su comparación.

Cuadro 2.5: Espectros de energía electrónica σ -RDOCI y σ -UDOCI para el átomo de beryllio. También se incluyen los espectros RDOCI, UDOCI y FCI para su comparación. En ambos casos los resultados energéticos están expresados en unidades E_h y se obtuvieron a partir del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión de energía (métodos σ -RDOCI y σ -UDOCI) y a partir del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto orbital que minimiza la energía (métodos RDOCI y UDOCI). Valores de $\langle \hat{S}^2 \rangle$ entre corchetes. Los estados degenerados con idéntica simetría de espín solo se informan una vez. Los estados se etiquetan según su aparición en cada método.

Estado	RDOCI	UDOCI	$\sigma -$ RDOCI	$\sigma -$ UDOCI	FCI
0	-14.4037 [0.000]	-14.4037 [0.000]	-14.4037 [0.000]	-14.4036 [0.000]	-14.4037 [0.000]
1	-14.0324 [0.000]	-14.0324 [0.000]	-14.1134 [0.000]	-14.2864 [2.000]	-14.2866 [2.000]
2	-14.0324 [0.000]	-14.0324 [0.000]	-14.0372 [0.000]	-14.1134 [0.000]	-14.1137 [0.000]
3	-13.9080 [0.000]	-13.9080 [0.000]	-13.9134 [0.000]	-14.0372 [0.000]	-14.0861 [2.000]
4	-4.4941 [0.000]	-4.4941 [0.000]	-10.2136 [0.000]	-13.9135 [0.000]	-14.0372 [0.000]
5	-4.4941 [0.000]	-4.4941 [0.000]	-10.0023 [0.000]	-10.2397 [1.161]	-13.9134 [0.000]
6	-4.4713 [0.000]	-4.4713 [0.000]	-9.9292 [0.000]	-10.0744 [2.000]	-10.2530 [2.000]
7	-4.0845 [0.000]	-4.0845 [0.000]	-9.8585 [0.000]	-10.0016 [2.000]	-10.2253 [6.000]
8	-4.0845 [0.000]	-4.0845 [0.000]	-9.7734 [0.000]	-9.9298 [0.016]	-10.2213 [0.000]
9	-3.9616 [0.000]	-3.9616 [0.000]	-4.4898 [0.000]	-9.8867 [2.000]	-10.1391 [2.000]
10			-4.4682 [0.000]	-9.8585 [0.000]	-10.0744 [2.000]
:	:	:	:	:	:

\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
Estado	RDOCI	UDOCI	$\sigma - \text{RDOCI}$	$\sigma - \text{UDOCI}$	FCI	
11			-4.2157 [0.000]	-9.7914 [1.314]	-10.0023 [0.000]	
12			-4.1671 [0.000]	-4.5383 [2.000]	-10.0016 [2.000]	
13			-4.0839 [0.000]	-4.4898 [0.000]	-9.9737 [6.000]	
14			-3.9596 [0.000]	-4.4682 [0.000]	-9.9320 [2.000]	
15				-4.3923 [2.000]	-9.9292 [0.000]	
16				-4.3438 [2.000]	-9.9181 [0.000]	
17				-4.2157 [0.000]	-9.9173 [2.000]	
18				-4.1671 [0.000]	-9.8867 [2.000]	
19				-4.1324 [1.999]	-9.8585 [0.000]	
20				-4.0839 [0.000]	-9.8011 [2.000]	
21				-3.9596 [0.000]	-9.7727 [0.000]	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
Estado	RDOCI	UDOCI	$\sigma - \text{RDOCI}$	$\sigma - \text{UDOCI}$	FCI
22					-4.5532 [6.000]
23					-4.5381 [2.000]
24					-4.4898 [0.000]
25					-4.4682 [0.000]
26					-4.3923 [2.000]
27					-4.3437 [2.000]
28					-4.2157 [0.000]
29					-4.1999 [2.000]
30					-4.1670 [0.000]
31					-4.1324 [2.000]
32					-4.0839 [0.000]
33					-3.9596 [0.000]

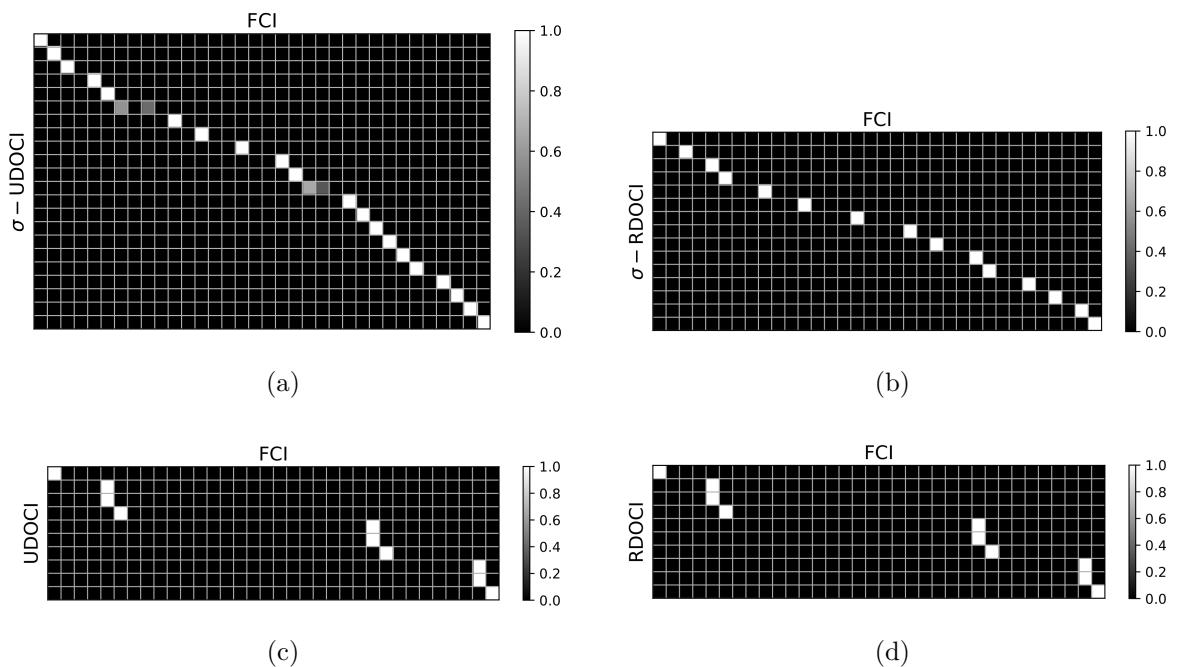


Figura 2.41: Cuadrado del solapamiento entre las funciones de onda: a) $\sigma - \text{UDOCI}$ y FCI, b) $\sigma - \text{RDOI}$ y FCI, c) UDOI y FCI, y d) RDOI y FCI para el átomo de berilio en el intervalo de valores $\lambda [-14,5,-3,9] E_h$. Los resultados se obtuvieron del conjunto de base atómica STO-3G transformado al conjunto de orbitales que minimiza la dispersión (métodos $\sigma - \text{UDOCI}$ y $\sigma - \text{RDOI}$) y la energía (métodos UDOI y RDOI). La disposición de estados (de arriba a abajo y de izquierda a derecha) se desarrolla de acuerdo a un orden creciente de energía.

Capítulo 3

Conclusiones

En esta Tesis hemos implementado procedimientos para optimizar las funciones de onda de N electrones para estados fundamentales y excitados, dentro de la metodología de interacción de configuraciones seleccionadas bien por excitación electrónica, bien por número de precedencia. Estos procedimientos se basan en la minimización de la dispersión de energía, la cual se lleva a cabo mediante la técnica de recocido simulado. Para las diversas metodologías desarrolladas se han utilizado tratamientos orbitalarios restrictos e irrestrictos. Los resultados obtenidos, en sistemas apropiadamente seleccionados, se han comparado con los proporcionados por métodos tradicionales de minimización de energía dentro del espacio $\text{CI}(n)$ o DOCI y con los obtenidos mediante un tratamiento FCI, el cual tomamos como referencia. Hemos demostrado que la minimización de la dispersión de energía con un objetivo energético directo no sólo evita el problema del colapso variacional de los métodos basados en la minimización de energía, sino que también permite la localización de los estados excitados deseados de una manera efectiva y controlable. El análisis de todos los resultados muestra que los métodos derivados de la minimización de la dispersión de energía conducen a una mayor resolución espectral y proximidad a los proporcionados por el tratamiento FCI que los basados en la minimización de la energía. En particular, una evaluación de los resultados nos muestra una mayor aproximación a las energías exactas en los tratamientos irrestrictos que en los restrictos, aunque los primeros conllevan una contaminación de espín. También hemos realizado un estudio comparativo de la calidad de las funciones de onda obtenidas en términos de sus solapamientos al cu-

drado con las funciones de onda FCI. Los resultados confirman la superioridad descripta a lo largo de esta Tesis sobre los métodos mencionados basados en la minimización de la dispersión.

A partir de estos desarrollos, es interesante investigar su extensión a un tratamiento híbrido de interacción de configuraciones basado en el número de precedencia y en esquemas de excitación [21]. Este procedimiento, propuesto dentro del marco de las técnicas variacionales de minimización de energía, es especialmente útil para describir sistemas que muestran una correlación dinámica (débil) en determinadas disposiciones geométricas (en las que es más adecuado el procedimiento basado en la excitación), como estática (fuerte) en otras disposiciones (en las que es preferible la técnica del número de precedencia). El método híbrido corrige las deficiencias de ambos procedimientos de selección de determinantes individuales, dando formas correctas de curvas de energía potencial con resultados más cercanos a los proporcionados por el método de interacción de configuración completa. Creemos que los buenos resultados observados en estados fundamentales usando esta técnica hibrida podran ser trasegados al resto de estados excitados con similares características de correlación electrónica a través de la minimización de la dispersión de energía.

Capítulo 4

Apéndice

4.1. Molécula de hidrógeno

La molécula de hidrógeno, H_2 , consta de dos átomos de hidrógeno. Cada átomo de hidrógeno está compuesto por un electrón. El estado de cada uno de los átomos puede ser descripto en una base mínima mediante un orbital atómico del tipo $1s$ centrado en la respectiva posición nuclear, ϕ_{1s_A} y ϕ_{1s_B} . A partir de estos orbitales atómicos localizados es posible formar, por combinación lineal, dos orbitales moleculares deslocalizados. Debido a requerimientos de simetría espacial, se tiene un orbital enlazante y otro antienlazante con simetría de inversión respecto al punto centrado entre los dos núcleos del tipo par (gerade) e impar (ungerade), respectivamente, los cuales resultan ser ortonormales y además satisfacen la ecuación de Hartree-Fock.

$$\Phi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{12})}} (\phi_{1s_A}(\mathbf{r}) + \phi_{1s_B}(\mathbf{r})) \quad (4.1a)$$

$$\Phi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{12})}} (\phi_{1s_A}(\mathbf{r}) - \phi_{1s_B}(\mathbf{r})) \quad (4.1b)$$

Como se sabe, las funciones de onda de un sistema de dos electrones construidas desde una base de dos funciones espaciales $\{\Phi_1, \Phi_2\}$ y que garantizan el correcto acoplamiento

de espín de dichos electrones resultan ser las siguientes

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_1(\mathbf{r}_1)\Phi_2(\mathbf{r}_2) - \Phi_1(\mathbf{r}_2)\Phi_2(\mathbf{r}_1)] \cdot \begin{cases} \alpha(s_1)\alpha(s_2) & (\Psi_a) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1)\beta(s_2) + \alpha(s_2)\beta(s_1)] & (\Psi_b) \\ \beta(s_1)\beta(s_2) & (\Psi_c) \end{cases} \quad (4.2a)$$

$$\left. \begin{array}{ll} \Psi_d) & \Phi_1(\mathbf{r}_1)\Phi_1(\mathbf{r}_2) \\ \Psi_e) & \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_1(\mathbf{r}_1)\Phi_2(\mathbf{r}_2) + \Phi_1(\mathbf{r}_2)\Phi_2(\mathbf{r}_1)] \\ \Psi_f) & \Phi_2(\mathbf{r}_1)\Phi_2(\mathbf{r}_2) \end{array} \right\} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)] \quad (4.2b)$$

asegurando la antisimetría que deben cumplir las funciones de onda fermiónicas. Por otro lado, es posible expresar una función de onda a partir de combinaciones lineales de determinantes de Slater. Estos determinantes están compuestos por tantas funciones de una partícula (espín-orbitales) como partículas haya en el sistema en cuestión. A partir de dos funciones espaciales $\{\Phi_1, \Phi_2\}$, se obtienen cuatro espín-orbitales

$$\begin{aligned} \chi_1(\mathbf{x}) &= \Phi_1(\mathbf{r})\alpha(w) \equiv |1\rangle \\ \chi_2(\mathbf{x}) &= \Phi_1(\mathbf{r})\beta(w) \equiv |\bar{1}\rangle \\ \chi_3(\mathbf{x}) &= \Phi_2(\mathbf{r})\alpha(w) \equiv |2\rangle \\ \chi_4(\mathbf{x}) &= \Phi_2(\mathbf{r})\beta(w) \equiv |\bar{2}\rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

y la cantidad de determinantes de Slater que se pueden formar con cuatro espín-orbitales para un sistema de dos partículas es $\binom{4}{2} = 6$

$$|1\bar{1}\rangle = -|\bar{1}1\rangle \quad |1\bar{2}\rangle = -|\bar{2}1\rangle \quad |\bar{1}2\rangle = -|2\bar{1}\rangle \quad |2\bar{2}\rangle = -|\bar{2}2\rangle \quad (4.4a)$$

$$|12\rangle = -|21\rangle \quad |\bar{1}\bar{2}\rangle = -|\bar{2}\bar{1}\rangle \quad (4.4b)$$

Los determinantes (4.4a) expanden el subespacio correspondiente a $S_z = 0$ y los determinantes (4.4b) el de $|S_z| = 1$. A lo largo de esta Tesis nos restringimos exclusivamente al

tratamiento del primer subespacio.

Se puede mostrar que la relación entre las funciones de onda (4.2) correspondientes al subespacio con $S_z = 0$ y los determinantes de Slater (4.4) es

$$\begin{aligned}\Psi_a &= |12\rangle & \Psi_b &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|1\bar{2}\rangle + |\bar{1}2\rangle] & \Psi_c &= |\bar{1}\bar{2}\rangle \\ \Psi_d &= |1\bar{1}\rangle & \Psi_e &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|1\bar{2}\rangle - |\bar{1}2\rangle] & \Psi_f &= |2\bar{2}\rangle\end{aligned}$$

Debido a la simplicidad que presenta el tratamiento del problema electrónico de la molécula H_2 descripta en base mínima, es posible llevar a cabo cálculos FCI. Los mismos nos brindan las energías electrónicas exactas, E_{el_i} , correspondientes a los autoestados $\{\Psi_i, i = 0, \dots, 3\}$ del Hamiltoniano electrónico \hat{H} que, para la molécula de H_2 bajo una distancia internuclear cercana a la de equilibrio, $R_{HH} = 0.75 \text{ \AA}$, resultan ser

$$\begin{aligned}|\Psi_0\rangle &= -0.9934|1\bar{1}\rangle + 0.1146|2\bar{2}\rangle & E_{el_0} &= -1.8427 E_h \\ |\Psi_1\rangle &= -0.7071|1\bar{2}\rangle - 0.7071|\bar{1}2\rangle & E_{el_1} &= -1.2483 E_h \\ |\Psi_2\rangle &= -0.7071|1\bar{2}\rangle + 0.7071|\bar{1}2\rangle & E_{el_2} &= -0.8848 E_h \\ |\Psi_3\rangle &= 0.1146|1\bar{1}\rangle + 0.9934|2\bar{2}\rangle & E_{el_3} &= -0.2457 E_h\end{aligned}\tag{4.5}$$

donde $|\Psi_0\rangle$ es el estado fundamental, de tipo singlete, $|\Psi_1\rangle$ es el primer estado excitado, de tipo triplete, y $|\Psi_2\rangle$ y $|\Psi_3\rangle$ el segundo y tercer estado excitado, respectivamente, de tipo singlete. La adición de la energía de repulsión nuclear a cada energía electrónica E_{el_i} , cuyo valor es $0.7055 E_h$, permite obtener el valor exacto FCI de la energía de cada estado:

$$E_0 = -1.1371 E_h \quad E_1 = -0.5428 E_h \quad E_2 = -0.1792 E_h \quad E_3 = 0.4598 E_h \tag{4.6}$$

Bibliografía

- [1] W. D. Allen and H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. 87, 7076 (1987)
- [2] A. A. Frost, R. E. Kellogg, B. M. Gimarc, and J. D. Scargle, J. Chem. Phys. 35, 827 (1961).
- [3] B. M. Gimarc and A. A. Frost, J. Chem. Phys. 39, 1698 (1963).
- [4] D. K. Harriss and A. A. Frost, J. Chem. Phys. 40, 204 (1964).
- [5] H. Conroy, J. Chem. Phys. 41, 1336 (1964).
- [6] H. Conroy, J. Chem. Phys. 47, 930 (1967).
- [7] R. P. Messmer, Theoret. Chim. Acta 14, 319 (1969).
- [8] G. Pauli and H. Kleindienst, Theor. Chim. Acta 64, 481 (1984).
- [9] D. Filberg and H. Kleindienst, Theor. Chim. Acta 75, 425 (1989).
- [10] H.-Z. Ye, M. Welborn, N. D. Ricke, and T. Van Voorhis, J. Chem. Phys. 147, 214104 (2017).
- [11] H.-Z. Ye and T. Van Voorhis, J. Chem. Theory Comput. 15, 2954 (2019).
- [12] D. R. Alcoba, O. B. Oña, L. Lain, A. Torre, P. Capuzzi, G. E. Massaccesi, E. Ríos, A. Rubio-García, and J. Dukelsky, J. Chem. Phys. 154, 224104 (2021).
- [13] D. A. Corvalan, O. B. Oña, D. R. Alcoba, A. Torre, L. Lain, and G. E. Massaccesi, J. Chem. Phys. 157, 204103 (2022).

- [14] O. B. Oña, G. E. Massaccesi, J. I. Melo, A. Torre, L. Lain, D. R. Alcoba, and J. E. Peralta, *J. Chem. Phys.* 159, 214104 (2023).
- [15] C. F. Bunge, *J. Chem. Phys.* 125, 014107 (2006).
- [16] P. Karafiloglou, *J. Chem. Phys.* 130, 164103 (2009).
- [17] D. R. Alcoba, A. Torre, L. Lain, G. E. Massaccesi, and O. B. Oña, *J. Chem. Phys.* 139, 084103 (2013).
- [18] D. R. Alcoba, A. Torre, L. Lain, G. E. Massaccesi, and O. B. Oña, *J. Chem. Phys.* 140, 234103 (2014).
- [19] D. R. Alcoba, A. Torre, L. Lain, O. B. Oña, P. Capuzzi, M. Van Raemdonck, P. Bultinck, and D. Van Neck, *J. Chem. Phys.* 141, 244118 (2014).
- [20] D. R. Alcoba, A. Torre, L. Lain, G. E. Massaccesi, O. B. Oña, and P. Capuzzi, *J. Chem. Phys.* 145, 014109 (2016).
- [21] D. R. Alcoba, A. Torre, L. Lain, O. B. Oña, G. E. Massaccesi, and P. Capuzzi, *Adv. Quantum Chem.* 76, 315 (2018).
- [22] F. Kossoski, Y. Damour, and P.-F. Loos, *J. Phys. Chem. Lett.* 13, 4342 (2022).
- [23] A. Szabo and N. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1989.
- [24] P. R. Surjan, *Second quantized approach to quantum chemistry: An elementary introduction* (Springer-Verlag, Berlin , Heidelberg, 1989).
- [25] F. Weinhold and E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* 46, 2752 (1967).
- [26] F. Weinhold and E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* 47, 2298 (1967).
- [27] L. Bytautas, T. M. Henderson, C. A. Jiménez-Hoyos, J. K. Ellis, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 135, 044119 (2011).
- [28] P. A. Limacher, T. D. Kim, P. W. Ayers, P. A. Johnson, S. De Baerdemacker, D. Van Neck, and P. Bultinck, *Mol. Phys.* 112, 853 (2014).

- [29] K. Head-Marsden and D. A. Mazziotti, *J. Chem. Phys.* 147, 084101 (2017).
- [30] D. R. Alcoba, A. Torre, L. Lain, G. E. Massaccesi, O. B. Oña, E. M. Honoré, W. Poelmans, D. Van Neck, P. Bultinck, and S. De Baerdemacker, *J. Chem. Phys.* 148, 024105 (2018).
- [31] M. Nakata, B. J. Braams, M. Fukuda, J. K. Percus, M. Yamashita, and Z. Zhao, *J. Chem. Phys.* 125, 244109 (2006).
- [32] M. Van Raemdonck, D. R. Alcoba, W. Poelmans, S. De Baerdemacker, A. Torre, L. Lain, G. E. Massaccesi, D. Van Neck, and P. Bultinck, *J. Chem. Phys.* 143, 104106 (2015)
- [33] W. Poelmans, M. Van Raemdonck, B. Verstichel, S. De Baerdemacker, A. Torre, L. Lain, G. E. Massaccesi, D. R. Alcoba, P. Bultinck, and D. Van Neck, *J. Chem. Theory Comput.* 11, 4064 (2015).
- [34] Trygve Helgaker, Poul Jorgensen, and Jeppe Olsen. Molecular electronic-structure theory. John Wiley & Sons, 2014.
- [35] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, and M. P. Vecchi. *Science* 220, 671 (1983).
- [36] Mario Van Raemdonck. Seniority as a tool for truncating configuration interaction wave functions, and constructing pair Hamiltonians. PhD thesis, Ghent University, 2015-2016.
- [37] O. B. Oña, A. Torre, L. Lain, D. R. Alcoba, E. Ríos, and G. E. Massaccesi, *J. Chem. Phys.* 153, 084101 (2020).
- [38] E. Ríos, D. R. Alcoba, L. Lain, A. Torre, B. Oña, G. E. Massaccesi, *J. Chem. Phys.* 157, 014102 (2022).
- [39] D. R. Alcoba, A. Torre, L. Lain, G. E. Massaccesi, O. B. Oña, and E. Ríos, *J. Chem. Phys.* 150, 164106 (2019).
- [40] L. Bytautas, T. M. Henderson, C. A. Jiménez-Hoyos, J.K. Ellis, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 135, 044119 (2011).

- [41] T. D. Crawford, C. D. Sherrill, E. F. Valeev, J. T. Fermann, R. A. King, M. L. Leininger, S. T. Brown, C. L. Janssen, E. T. Seidl, J. P. Kenny, and W. D. Allen, *J. Comput. Chem.* 28, 1610 (2007).
- [42] G. Knizia and G. K.-L. Chan, *Phys. Rev. Lett.* 109, 186404 (2012).
- [43] G. Knizia and G. K.-L. Chan, *J. Chem. Theory Comput.* 9, 1428 (2013).
- [44] D. Hait, A. Rettig, M. Head-Gordon, *Phys. Chem.* 21, 21761 (2019).

Tesis disponible bajo Licencia Creative Commons, Atribución – No Comercial –
Compartir Igual (by-nc-sa) 2.5 Argentina Buenos Aires, 2024