

APLICACIÓN DE MÉTODOS NUMÉRICOS A LOS CÁLCULOS RELATIVISTAS SOBRE SISTEMAS POLIELECTRÓNICOS

L. M. Molino Tejedor

Institut de Química Computacional - Departament de Matemàtiques.
Facultat de Ciències. Universitat de Girona. Pl. Hospital, 6. 17071 Girona.

RESUM

Després d'haver fet un estudi dels aspectes fonamentals dels càlculs relativistes en àtoms i molècules, s'ha desenvolupat un paquet integrat de programes que permet realitzar càlculs relativistes atòmics, basat en l'hamiltonià no acotat de Dirac-Coulomb i en el mètode de les combinacions lineals de Roothaan. S'ha provat l'aplicabilitat del mètode de variacions i de diferents mètodes numèrics als càlculs SCF, CI i MCSCF relativistes.

RESUMEN

Después de haber realizado un estudio relativo a los aspectos fundamentales de los cálculos relativistas en átomos polielectrónicos y en moléculas, se ha desarrollado un paquete integrado de programas que permite realizar cálculos relativistas atómicos, basado en el hamiltoniano no acotado de Coulomb-Dirac y que utiliza el método de combinación lineal de Roothaan. Se ha comprobado la aplicabilidad del método de variaciones y de diferentes métodos de resolución numérica a cálculos SCF, CI y MCSCF relativistas.

ABSTRACT

Topics related with several aspects of relativistic calculations in N -electron atoms and molecules have been described and a relativistic atomic calculations integrated package has been developed. The not bounded Dirac-Coulomb hamiltonian and Roothaan's expansion in finite basis set method are used. The applicability of variational method and of several numerical methods to the resolution of SCF, CI and MCSCF relativistic calculations have been tested.

Keywords: basis set, Dirac-Fock, Jacobi rotations, MCSCF, relativistic calculations, RHFR, relativistic vector coupling coefficients.

INTRODUCCIÓN

La adecuación de la teoría cuántica a la teoría relativista presenta una serie de dificultades que ha hecho que durante mucho tiempo se hayan estado tratando los cálculos atómicos y moleculares según un esquema no-relativista y considerando los efectos relativistas como correcciones posteriores. Incluso actualmente son muy pocos los libros de texto que contengan algunas páginas destinadas a comentar la importancia de los efectos relativistas en las propiedades atómicas y moleculares.

En el mercurio ($Z=80$), los efectos relativistas son ya más importantes que el efecto asociado a la contracción de los orbitales atómicos debido a los electrones d

(1-2). A medida que aumenta Z , los efectos relativistas adquieren cada vez más importancia. En el estudio de estados atómicos fuertemente ionizados de átomos pesados no es, por tanto, correcto tratar los efectos relativistas simplemente como si se tratase de correcciones. Es necesario recurrir a una descripción propiamente relativista.

Además, el esquema relativista se reduce, cuando se da a la velocidad de la luz un valor arbitrariamente grande, al esquema no-relativista. Por tanto, en los átomos ligeros habremos de poder conectar de forma suficientemente correcta los resultados obtenidos en los cálculos realizados según los esquemas relativista y no-relativista.

El hamiltoniano no acotado de Coulomb-Dirac que se utiliza habitualmente en los cálculos relativistas no posee estados ligados estables y aparece el conocido fenómeno de Brown y Ravenhall (3-5) o de "disolución en el continuo". En los métodos analíticos de cálculo este efecto se puede evitar mediante la utilización de proyectores. La utilización de bases de funciones normalizables en los métodos numéricos parece evitar de forma automática este fenómeno.

La inclusión de otros términos en el campo autoconistente de los cálculos Hartree-Fock-Roothaan, tales como la interacción de tipo magnético de Breit, todavía está siendo sometida a discusión (6).

Además, en estos métodos de cálculo, que se basan en la aplicación del método de variaciones, incluso la determinación del estado fundamental relativista corresponde a la de un estado excitado de un operador hamiltoniano que no está acotado inferiormente.

Estos argumentos son los que han impulsado un trabajo de investigación que por ahora se concreta en una serie de programas Fortran-77 que permiten efectuar cálculos numéricos relativistas SCF, CI y MCSCF en átomos.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La ecuación de Dirac

Se ha encontrado la manera de realizar una representación de la ecuación de Dirac en términos de los operadores de creación y destrucción que conduce de forma directa a las ecuaciones diferenciales de las funciones radiales sin necesidad de recurrir a una representación matricial explícita de las matrices gamma.

Representación matricial de la ecuación de Dirac

Se puede efectuar la transformación de Foldy-Wouthuysen de la representación matricial del operador de Dirac de dos formas alternativas, una de las cuales es especialmente conveniente para ser programada.

El estudio realizado sobre el límite no-relativista de la representación matricial permite realizar la crítica de algunos métodos que intentan simplificar la complejidad del cálculo numérico a costa de modificar la matriz del operador de Dirac.

La simetría. Grupos dobles y espinores

La necesidad de recurrir a los grupos dobles de simetría es inevitable en el esquema relativista. Hemos mostrado como obtener los espinores de simetría atómicos y

moleculares relativistas tanto por diagonalización de hamiltonianos relativistas, como a partir de las funciones atómicas y moleculares dependientes de las coordenadas espaciales y de las funciones de spin.

Cálculos relativistas y no-relativistas

Se muestra como se pueden relacionar de una forma especialmente simple en el límite no-relativista las energías y las funciones atómicas no-relativistas descritas por los números cuánticos L y S con las energías y las funciones relativistas caracterizadas únicamente por el número cuántico J , característico de la representación irreducible del grupo doble a la que pertenecen dichas funciones.

Átomos polieletrónicos. Representación matricial

El operador de Fock de los átomos polieletrónicos también admite una representación matricial, susceptible de una transformación de Foldy-Wouthuysen. Asimismo, el límite no-relativista de esta representación matricial se corresponde con la del operador de Fock no-relativista.

PROGRAMAS Y CÁLCULOS

Los coeficientes de acoplamiento relativistas

El cálculo relativista SCF monoconfiguracional del estado electrónico de un átomo requiere la evaluación de los llamados coeficientes de acoplamiento relativistas. Se ha diseñado un programa para su cálculo, basado en la suma de momentos angulares. Se procede a acoplar los momentos angulares asociados a las capas abiertas de diferente simetría para obtener el momento angular total de todo el sistema atómico y finalmente, a partir de la representación obtenida para la función que describe el estado atómico, se procede al cálculo de estos coeficientes.

El método Hartree-Fock-Roothaan relativista

Las energías y funciones de los diferentes estados electrónicos del átomo se obtienen a partir de la diagonalización de la matriz de los operadores de capa cerrada y de capa abierta para cada tipo de simetría. Se caracterizan como puntos estacionarios.

El procedimiento de diagonalización utiliza la transformación de Cholesky, la transformación tridiagonal y el método 'QL' implícito.

Una vez se ha producido la convergencia del cálculo, se construye la parte correspondiente a gradiente nulo del operador de acoplamiento a fin de obtener un sistema completo de espinores atómicos relativistas, susceptibles de ser utilizados en un cálculo posterior de interacción de configuraciones.

En los cálculos relativistas las degeneraciones y casi-degeneraciones son muy importantes y deben ser tenidas en cuenta. En muchos casos el procedimiento SCF monoconfiguracional sólo permite el cálculo de un valor promediado de energía.

La elección del tipo de base es de gran importancia para evitar el colapso variacional (7-8). La energía calculada puede estar por encima o por debajo de la exacta (9), pero este hecho no tiene mayor trascendencia ya que, mediante la elección adecuada de las funciones de la base, se puede mejorar la calidad del cálculo.

Se ha efectuado el cálculo de las energías relativistas (de estados puros y de estados mezcla), así como de las correcciones relativistas de los elementos de transición de los períodos cuarto y quinto.

Optimización de bases relativistas

Se pueden optimizar los exponentes de las funciones de la base utilizada en el cálculo si se utiliza un método Newton cuadrático diseñado para la búsqueda de un punto estacionario. El mismo método o bien el método Simplex es aplicable para una optimización parcial y condicionada de los exponentes de la base.

Los problemas de redundancia de la base son muy frecuentes y dificultan en gran medida la optimización.

El colapso variacional aparece frecuentemente en la optimización total debido a que las bases pueden ir quedando descompensadas a medida que avanza el proceso de optimización. Se han optimizado total y parcialmente las bases single zeta de los elementos alcalinos, alcalino-térreos y gases nobles de los períodos tercero, cuarto y quinto.

Además, de forma sistemática, las energías resultantes de la optimización parcial condicionada son inferiores a las de la optimización total, estando posiblemente relacionado esto con el colapso variacional, ya que es posible que la optimización total conduzca a bases mejor compensadas cinéticamente que las obtenidas por optimización parcial.

Interacción de configuraciones

El método de interacción de configuraciones se hace necesario en la mayor parte de los cálculos atómicos relativistas debido al efecto de capas acopladas, es decir, a estados con energías muy parecidas y con la misma simetría que se originan a partir de subconfiguraciones relativistas diferentes pero que se derivan de una misma configuración no-relativista.

Así es posible calcular energías de estados que no son susceptibles de cálculo mediante el método monoconfiguracional. En el límite no-relativista se puede observar el agrupamiento de términos electrónicos para reproducir el esquema de acoplamiento LS característico de los cálculos no-relativistas.

Se han calculado las energías relativistas y límite no-relativistas en bases single zeta y double zeta para el cromo y el molibdeno para todos los estados de las subconfiguraciones relativistas que se generan a partir de la configuración no-relativista que contiene el estado fundamental clásico.

Asimismo se ha realizado la interacción de configuraciones completa en sistemas pequeños para mostrar como la utilización de los espinores atómicos no ocupados de energía negativa es un recurso perfectamente válido. Se utilizan los espinores vacíos de energía negativa del mismo modo que los espinores no ocupados de energía positiva.

El método multiconfiguracional con rotaciones de Jacobi

La interacción de configuraciones descrita anteriormente genera la información, especialmente en cuanto a simetría, necesaria para el método más refinado de cálculo SCF multiconfiguracional.

Utilizando el método de las rotaciones de Jacobi (10-13), los estados electrónicos se determinan como puntos estacionarios de energía. El procedimiento converge correctamente.

Se han efectuado cálculos de estructura fina en sistemas pequeños (helio y ión litio+) para comprobar que es muy importante incluir la corrección magnética para obtener la ordenación correcta de los términos energéticos.

Los cálculos sobre O(neutro), Fe(+18) y Hg(+72) concuerdan con los experimentales y con los obtenidos por otros autores (14). Las inversiones observadas en el O(neutro) pueden corregirse si se tiene en cuenta que la optimización total (15) de coeficientes CI y de los espinores atómicos produce una característica falsa estructura fina en el límite no-relativista.

El programa se ha diseñado en forma modular para poder ser utilizado en un PC. Sin embargo, al igual que los otros programas que integran el paquete, es completamente transferible a cualquier ordenador que tenga mayor capacidad y rapidez de cálculo.

CONCLUSIONES

El trabajo realizado permite llegar a las siguientes conclusiones:

1.- Es posible realizar correctamente cálculos relativistas numéricos con el método de Roothaan y utilizando las ecuaciones variacionales y el método de optimización directa basado en las rotaciones de Jacobi. Los cálculos convergen correctamente hacia el estado relativista de energía positiva que se desea. La caracterización de las soluciones como puntos estacionarios es totalmente factible y correcta. La convergencia puede producirse por valores superiores o inferiores y, aunque es preferible intentar controlar la extensión en que se produce el colapso variacional, es un efecto al que no cabe prestar demasiada importancia.

2.- Debido a la degeneración de estados y al efecto de las capas acopladas, el número de estados accesibles al método monoconfiguracional suele ser muy reducido. En algunos casos solamente es posible realizar cálculos de algunos tipos de valores promediados de la energía.

3.- La optimización de bases relativistas poco extensas da resultados satisfactorios. Parece aceptable optimizar solamente las funciones que representan las componentes grandes condicionando las bases a que se mantengan cinéticamente compensadas. Cada tipo de cálculo (relativista o límite no-relativista) requiere la base optimizada correspondiente. Así se pueden obtener valores correctos para las correcciones relativistas. La utilización de una base única para ambos tipos de cálculo conduce a una sobreestimación o a una infravaloración de los efectos relativistas.

4.- La interacción de configuraciones relativista permite el cálculo de la energía de cada uno de los estados, así como el de distintos valores promediados de energía. La inclusión de estados de energía negativa es un recurso metodológico totalmente válido, que conduce a resultados totalmente correctos.

5.- Para que los cálculos de estructura fina atómica sean significativos, hay que incluir la interacción magnética.

6.- El método multiconfiguracional con rotaciones de Jacobi, como método de optimización directa de energía por determinación de puntos estacionarios, en el

esquema Optimal Level, conduce a resultados correctos y no presenta problemas de convergencia.

7.- Es inherente al método MCSCF el que se genere una falsa estructura fina en el límite no-relativista que debe ser utilizada para corregir las energías relativistas. Su origen reside en el desdoblamiento de simetría que se produce al pasar del marco no-relativista al marco relativista ya que hay más grados de libertad en un cálculo relativista realizado en el límite no-relativista que en el cálculo clásico no-relativista equivalente.

Bibliografía

1. Pyykkö, P., *Chem. Rev.*, 1988, 88, 563.
2. Norrby, L.J., *Journal of Chemical Education*, 1991, 68(2), 110.
3. Brown, G.E., Ravenhall, D.G., *Proc. R. Soc. London*, 1951, A208, 552.
4. Sucher, J., *Phys. Rev. A*, 1980, 22(2), 348.
5. Schwarz, W.H.E., Wechsel-Trakowski, E., *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 85(1), 94.
6. Quiney, H.M., Grant, I.P., Wilson, S., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 1987, 20, 1413.
7. Kutzelnigg, W., *Int. J. of Quantum Chem.*, 1984, 25, 107.
8. Quiney, H.M., Grant, I.P., Wilson, S., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1989, 22, L15.
9. Kagawa, T., *Phys. Rev. A*, 1975, 12(6), 2245.
10. Carbó, R., Domingo, L., Peris, J.J., *Adv. Quantum. Chem.*, 1982, 15, 215.
11. Carbó, R., Domingo, L., Peris, J.J., Novoa, J.J., *J. Mol. Struct.*, 1983, 93, 15.
12. Carbó, R., Domingo, L., Peris, J.J., Novoa, J.J., *J. Mol. Struct.*, 1985, 120, 357.
13. Carbó, R., Miró, J., Domingo, L., Novoa, J.J., *Adv. Quantum Chem.*, 1989, 20, 375.
14. Kagawa, T., *Phys. Rev. A*, 1980, 22(6), 2340.
15. Pyper, N.C., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 1983, 16, L211.