



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Cálculos relativistas sobre estructuras electrónicas

Luis Ma. Molino Tejedor



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència [Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons](#).

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia [Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons](#).

This doctoral thesis is licensed under the [Creative Commons Attribution 4.0. Spain License](#).

Tesi doctoral presentada per En/Na

LUIS MARÍA MOLINO TEJEDOR

amb el títol

"Cálculos relativistas sobre estructuras electrónicas"



Facultat de Química
Departament de Química Física

Fausto SANZ CARRASCO, Catedrático de
Universidad y Director del Departamento de
Química-Física de la Universidad de Barcelona,

864/6

CERTIFICA : Que el presente trabajo, titulado
" CALCULOS RELATIVISTAS SOBRE
ESTRUCTURAS ELECTRONICAS ", ha sido
realizado en la Unitat de Química del
Estudi de Ciències del Estudi General
de Girona UAB, bajo la dirección del
Dr. Ramón CARBO CARRE. Constituye la
memoria de Tesis Doctoral del
Licenciado en Ciencias Químicas
Luis María MOLINO TEJEDOR, cuya
presentación se autoriza.



Barcelona, Septiembre de 1.990

Ramón CARBO CARRE, Catedrático de
Química-Física de la Unitat de Química del Estudi
de Ciències del Estudi General de Girona UAB,

HACE CONSTAR : Que el presente trabajo, titulado
" CALCULOS RELATIVISTAS SOBRE
ESTRUCTURAS ELECTRONICAS ",
ha sido realizado bajo su dirección
por el Licenciado en Ciencias
Químicas Luis María MOLINO TEJEDOR
y constituye su memoria de Tesis
Doctoral, cuya presentación se
autoriza.



Ramon Carbó
Laboratori de Química Computacional
Estudi de Ciències
Estudi General de Girona

Girona, Septiembre de 1.990

A mis padres

Quiero manifestar mi agradecimiento, por su generosa
ayuda, al Dr. Ramón Carbó Carré, bajo cuya dirección ha sido
realizado este trabajo.

I N D I C E

Índice

<u>Introducción General</u>	1
1. <u>La ecuación de Dirac y sus características</u>	7
1.1 Introducción	
1.2 La ecuación de Dirac	
1.3 Representación de la ecuación de Dirac en términos de los operadores de creación y destrucción	
1.4 El momento angular	
1.5 La paridad	
1.6 El operador K	
1.7 El átomo de hidrógeno. Soluciones estacionarias	
1.8 Energía de los estados	
1.9 La transformación de Foldy-Wouthuysen y el límite no-relativista	
1.10 Correcciones a la energía	
1.11 Teoría de los huecos, simetrías y conjugación de carga	
2. <u>Representación matricial de la ecuación de Dirac</u>	26
2.1 Introducción	
2.2 Representación matricial	
2.3 La transformación de Foldy-Wouthuysen	
2.4 Transformación de la representación matricial	
2.5 Reducción alternativa de la representación matricial	
2.6 El límite no-relativista	
2.7 Los biespinores atómicos en el límite no-relativista	
2.8 Métodos alternativos para evitar el colapso variacional	
2.8.1 Uso del cuadrado del operador de Dirac	
2.8.2 Uso de hamiltonianos modificados	
3. <u>La simetría de los biespinores relativistas</u>	48
3.1 Introducción	
3.2 Grupos Dobles	
3.2.1 El grupo K_h	
3.2.2 El grupo $D_{\infty h}$	
3.2.2.1 Representación matricial de las operaciones de simetría	

Índice

3.2.2.2 Transformación de orbitales en biespinores en el grupo doble $D_{\infty h}$

3.2.2.3 Aplicación al ion molecular H_2^+

3.2.2.4 Moléculas diatómicas homonucleares X_2
($X = B, C, N, O, F, Ne$)

3.2.2.4.1 El hamiltoniano molecular

3.2.2.4.2 Matrices de los efectos relativistas

3.2.3 El grupo doble D_{3h}

3.2.3.1 Matrices unitarias de las representaciones irreducibles del grupo sencillo

3.2.3.2 Matrices unitarias de las representaciones irreducibles del grupo doble. Bases

3.2.3.3 Construcción de las bases del grupo D_{3h} doble a partir de las del grupo simple

3.2.3.4 Obtención de los orbitales moleculares por diagonalización del hamiltoniano

3.2.3.5 Estados electrónicos de moléculas D_{3h} con dos electrones

3.2.3.5.1 El sistema H_3^+

3.2.3.5.2 Descenso en simetría : El sistema H_2

3.2.4 El grupo doble C_{2v}

3.2.4.1 Transformación de orbitales en espinores

3.2.4.2 La simetría del hamiltoniano relativista

3.2.4.3 La molécula de agua

3.3 Grupos de simetría reducida

3.3.1 El grupo doble C_2

3.3.2 El grupo doble C_s

3.3.3 El grupo doble C_3

3.3.4 El grupo doble C_i

3.3.5 El grupo doble C_1

4. Los espectros de Schrödinger y de Dirac 114

4.1 Principio de Aufbau atómico

4.2 Comparación de los cálculos clásicos y relativistas

4.3 La energía bielectrónica

Índice

5. <u>Atomos polielectrónicos. Representación matricial</u>	137
5.1 Forma límite de Schrödinger	
6. <u>Los coeficientes de acoplamiento relativistas</u>	142
6.1 Expresión de la energía bielectrónica	
6.2 Elementos de matriz de la interacción electrostática	
6.3 Los coeficientes A_{lmn}	
6.3.1 Tabla de los coeficientes A_{lmn}	
6.4 El programa de cálculo de J_{lmn} y K_{lmn}	
6.4.1 Diagrama de flujo del programa de cálculo de los	
coeficientes	
6.4.2 Ejemplo de resultados de cálculo de los coeficientes	
7. <u>El método Hartree-Fock-Roothaan Relativista para átomos</u> <u>polielectrónicos</u>	160
7.1 Las ecuaciones RHFR y el principio variacional	
7.2 El teorema del virial relativista	
7.3 El hamiltoniano polielectrónico	
7.4 Las funciones de onda biespinoriales polielectrónicas	
7.5 Formas alternativas para las funciones de onda	
7.6 El campo autocohérante relativista	
7.7 Estructura de las integrales y matrices	
7.8 Cálculo de las integrales	
7.9 Control de convergencia del cálculo SCF	
7.10 Características del programa de cálculo	
7.10.1 Diagrama de flujo del programa SCF	
7.11 Programas auxiliares al campo autocohérante	
7.12 Posibilidades de cálculo del campo autocohérante	
7.13 El límite no-relativista	
7.14 Estados accesibles y no accesibles al método	
7.15 Energías promediadas	
7.15.1 El promedio generalizado de energía	
7.16 Los estados no accesibles al método monoconfiguracional	

Índice

8. <u>Energías relativistas de los elementos de transición de los períodos cuarto y quinto</u>	191
8.1 Configuraciones y estados	
9. <u>Optimización de bases relativistas</u>	201
9.1 Métodos de optimización y su utilización. Bases compensadas	
9.2 Optimización completa	
9.3 El programa de optimización. Diagrama de flujo	
9.4 Efectos relativistas	
9.5 Cálculos de reoptimización de los exponentes	
9.6 Conclusiones	
9.7 Diagrama de flujo de los programas de optimización	
10. <u>La interacción de configuraciones relativista</u>	214
10.1 La base de funciones polielectrónicas	
10.2 Dependencia del resultado con la base utilizada	
10.3 Generación de las configuraciones de CI	
10.3.1 Las configuraciones de CI adaptadas a la simetría	
10.4 El límite no-relativista de CI	
10.5 Descripción del programa. Características	
10.6 El método de cálculo	
10.7 Utilización del programa de interacción de configuraciones	
10.8 Diagrama de flujo del programa CI	
10.9 Cálculo CI del promedio general de energía	
10.10 Interacción de configuraciones : Influencia de los estados de energía negativa	
10.10.1 Influencia en el método monoconfiguracional	
10.10.2 Influencia en la interacción de configuraciones y en el método multiconfiguracional	
10.10.3 Los espinores electrónicos y positrónicos	
10.10.4 Resultados	
10.10.5 Conclusiones	

Índice

11. El método multiconfiguracional relativista con rotaciones de Jacobi	244
11.1 las rotaciones de Jacobi	
11.2 Expresión multiconfiguracional de la energía	
11.3 Determinación del ángulo óptimo de rotación	
11.4 Realización de las rotaciones de Jacobi	
11.5 Integrales y matrices densidad	
11.6 Algoritmo de cálculo CI-MO	
11.7 Test para las rotaciones de Jacobi	
11.8 Descripción del programa	
11.8.1 Diagrama de flujo del proceso de cálculo	
11.9 Aproximación al desdoblamiento de estructura fina en	
$2\ ^3P$ del átomo de helio y del ion litio ⁺	
11.9.1 El espectro del helio	
11.9.2 Método de cálculo	
11.9.3 Bases utilizadas	
11.9.4 Resultados	
11.9.5 Conclusiones	
11.10 Cálculos multiconfiguracionales en sistemas atómicos (O(neutro), Fe(+18) y Hg(+72))	
11.10.1 El cálculo numérico	
11.10.2 La correlación electrónica	
11.10.3 Procedimiento y resultados	
11.10.3.1 Configuraciones y estados del cálculo MC	
11.10.3.2 Bases utilizadas	
11.10.3.3 Resultados	
11.10.3.4 Las energías CI y MC	
11.10.4 Conclusiones	
11.11 Estructura fina del oxígeno	
11.11.1 Conclusiones	
12. Conclusión General al presente trabajo	298

Índice

Apéndices

A. Coeficientes de acoplamiento relativistas	302
B. Energías relativistas SCF monoconfiguracional	311
C. Optimización de bases relativistas	365
D. Energías relativistas CI	389
E. La interacción magnética	413
A.E.1 La interacción de Breit	
A.E.2 La interacción magnética	
A.E.2.1 Los biespinores atómicos	
A.E.2.2 Elementos de matriz de la interacción magnética	
13. <u>Bibliografía 1.980 - 1.990</u>	423
13.1 Clasificación bibliográfica	
<u>Bibliografía General : referencias del texto</u>	467

C A L C U L O S
R E L A T I V I S T A S
S O B R E
E S T R U C T U R A S
E L E C T R O N I C A S

INTRODUCCIÓN GENERAL

Los métodos y técnicas utilizados en Química Cuántica No-Relativista están bien establecidos y han sido ampliamente desarrollados y perfeccionados con la introducción de algoritmos que han permitido la realización de cálculos cada vez más complejos y precisos de las energías y propiedades, tanto atómicas como moleculares.

Para átomos pesados y para estados atómicos altamente excitados (como los que se encuentran en física de plasmas) es necesario tener en consideración los efectos relativistas, tales como la dependencia de la masa con la velocidad, interacciones de los electrones con el núcleo, interacciones magnéticas, etc. Estos efectos se tratan como correcciones de primer orden a la energía no-relativista. Sin embargo, parece que este tratamiento de los efectos relativistas no es suficientemente preciso y por ello se ha venido desarrollando una nueva metodología que se enmarca dentro de la teoría relativista y que recibe el nombre de Química Cuántica Relativista.

Son todavía muchos los aspectos de esta nueva metodología que están en discusión, tales como :

- i) La aplicabilidad del método de variaciones a un operador hamiltoniano de Dirac que, a diferencia del de Schrödinger, no está acotado inferiormente.
- ii) La introducción del método de expansión de Roothaan y de los tipos de bases que se deben utilizar en los cálculos relativistas.

iii) La construcción de las funciones de estado de átomos polielectrónicos en los métodos de campo autocoherente monoconfiguracional, de interacción de configuraciones y de campo autocoherente multiconfiguracional, que permitan una descripción relativista correcta.

iv) Las correspondencias que se pueden establecer entre la metodología clásica y la relativista, en cuanto a especies de simetría, funciones de onda y resultados numéricos. En esencia, la reducción de la teoría relativista a la clásica en el llamado límite no-relativista.

En cuanto al desarrollo metodológico, el formalismo relativista para átomos polielectrónicos se inicia con el trabajo de Swirles (Swirles, 1935), en que mostró cómo el principio variacional conduce a la ecuación de Dirac y formuló las ecuaciones de campo autocoherente para átomos polielectrónicos. Grant, aprovechando las propiedades de transformación de las soluciones de la ecuación de Dirac en un campo central y utilizando el álgebra de Racah, formuló de forma más simple las ecuaciones del campo autocoherente para capas cerradas (Grant, 1961, 1965, 1970). Synek obtuvo las ecuaciones del campo autocoherente en forma absoluta (Hartree-Fock) y con el método de expansión de Roothaan para capas cerradas (Synek, 1964), en la representación de cuatro componentes para los espinores. Sin embargo, no utilizó los resultados anteriores de Grant para los coeficientes relativistas de Slater. Utilizando el método de expansión de Roothaan, Kim (Kim, 1967) derivó las ecuaciones SCF para capas cerradas, utilizando números cuánticos principales no enteros, suponiendo un núcleo puntual y tratando al operador completo de Breit como una perturbación de primer orden. Las funciones de onda polielectrónicas eran productos antisimétricos de biespinores, formados éstos por combinación de un espinor grande y un espinor pequeño. Las funciones radiales

Introducción General

de cada uno de los espines se desarrollaban en términos de cualquier tipo de funciones base, aunque preferiblemente podían ser orbitales de tipo Slater (STO). Las integrales de dos electrones se expresaban de acuerdo con el trabajo de Grant mencionado anteriormente. A partir de la expresión general de la energía se obtuvieron las ecuaciones SCF. Kagawa (Kagawa, 1975) extendió el formalismo del campo autocohiciente a sistemas con capas abiertas para estados que cumpliesen unas determinadas condiciones. La interacción de Breit y el efecto del núcleo no puntual se incluían en la teoría como perturbaciones de primer orden. Las funciones atómicas eran combinaciones de dos espines y el desarrollo de las ecuaciones del SCF hacia uso de la expresión de Slater para la energía y del operador de acoplamiento para tratar los multiplicadores de Lagrange no diagonales, obteniendo ecuaciones separadas para las capas cerradas y para las capas abiertas. J.C. Barthelat, M. Pelisier y Ph. Durand (Barthelat, 1980) obtuvieron las ecuaciones analíticas SCF utilizando la ecuación de Dirac de segundo orden. El programa de Bogdanovich (Bogdanovich, 1982) permite la resolución numérica de las ecuaciones Dirac-Hartree-Fock.

Todos los programas referidos anteriormente están basados en el formalismo monoconfiguracional. La teoría de interacción de configuraciones (Esser, 1984) y la teoría multiconfiguracional se desarrolló con el objeto de introducir el esquema de acoplamiento entre capas de modo consistente. Los programas desarrollados por Grant (Grant, 1980) y Desclaux (Desclaux, 1975, 1977) permiten la resolución de la ecuación multiconfiguracional con métodos de integración numérica. Kagawa (Kagawa, 1980) ha desarrollado la teoría multiconfiguracional relativista para sistemas atómicos utilizando el método de expansión, asumiendo un modelo de núcleo no puntual y utilizando números cuánticos principales no enteros. La evaluación de los multiplicadores de Lagrange no diagonales se efectúa con el método de rotaciones de dos

orbitales de Hinze y la interacción de Breit (contribuciones magnética y de retardo) se obtiene como una corrección de primer orden. Por último, Cowan ha construido un paquete combinado MCDF y HF casi-relativista que permite efectuar cálculos comparativos (Cowan, 1985).

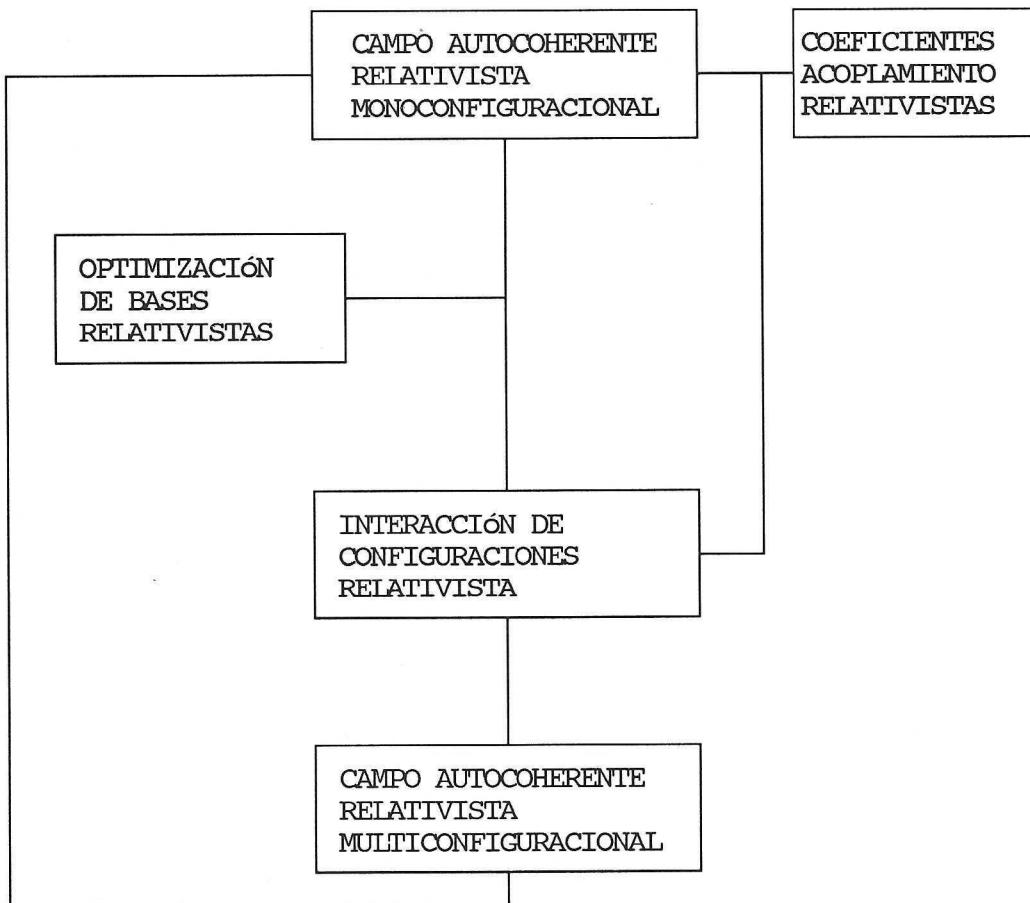
El interés en poder dar respuesta a los temas de discusión antes mencionados, nos ha llevado en primer lugar a la necesidad de discutir distintos aspectos de la ecuación de Dirac, de las funciones de onda, de las simetrías relativistas, de la transformación de Foldy-Wouthuysen y el límite no-relativista, y de las limitaciones de la utilización de hamiltonianos modificados con los que se intenta simplificar el tratamiento relativista.

Por otra parte, dado que las investigaciones en el campo relativista utilizando el método de expansión de Roothaan son más bien escasas, especialmente para el método multiconfiguracional, en comparación con los métodos numéricos, hemos construido un paquete de programas interconectados que permite realizar cálculos atómicos relativistas con diferentes niveles de complejidad. El paquete contiene los siguientes programas de cálculo :

- i) Campo Autocoherente Relativista Monoconfiguracional
- ii) Cálculo de los Coeficientes de Acoplamiento Relativistas.
- iii) Optimización parcial o total de bases relativistas.
- iv) Interacción de Configuraciones Relativista
- v) Campo Autocoherente Relativista Multiconfiguracional
(basado en el método de las rotaciones de Jacobi).

Introducción General

La interrelación de los distintos programas del bloque puede verse en el siguiente diagrama de flujo:



Así pues, ha sido justamente al desarrollar el bloque de programas, que ha habido que encontrar la solución adecuada a cada uno de los distintos problemas que el formalismo relativista ha ido presentando, y que, en conjunto nos ha permitido conocer cómo han de realizarse los cálculos relativistas.

Los programas del bloque utilizan métodos que difieren de los empleados por los autores anteriormente mencionados y para cada uno de ellos se han realizado cálculos de

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

prueba, con el fin de que, por comparación de nuestros resultados con los de otros métodos, numéricos o de expansión, podamos comprobar la fiabilidad de la metodología por nosotros desarrollada.

1. LA ECUACIÓN DE DIRAC Y SUS CARACTERÍSTICAS

1.1 INTRODUCCIÓN

La ecuación de Dirac surge de la necesidad de acomodar los principios de la Mecánica Cuántica y los de la Teoría de la Relatividad a fin de obtener una ecuación para el electrón que posea las propiedades de invariancia necesarias bajo las transformaciones de Lorentz.

La ecuación relativista que se obtiene mediante el principio de correspondencia, es la ecuación de Klein-Gordon que se expresa en la forma siguiente :

$$\left\{ \frac{d^2}{dt^2} - \frac{d^2}{dx^2} - \frac{d^2}{dy^2} - \frac{d^2}{dz^2} - M^2 \right\} \cdot \Phi(x, y, z, t) = 0 \quad [1.1.1]$$

en la que M representa la masa del electrón.

Si se interpreta Φ como una función de onda escalar, su norma es negativa y se mantiene constante en el tiempo. Además, la ecuación de Klein - Gordon tiene soluciones de energía negativa que plantean dificultades de interpretación y hacen imposible la estabilidad de los estados estacionarios.

Estas dos dificultades de la ecuación anterior condujeron a Dirac a introducir otra ecuación. La función de onda correspondiente tiene carácter vectorial y su norma es positiva. Sin embargo, los llamados estados de "energía negativa" continúan estando presentes y las dificultades solamente pueden ser resueltas de forma rigurosa si se replantea la Mecánica Cuántica Relativista como una teoría de muchas partículas.

Finalmente, una ventaja de la ecuación de Dirac sobre la de Klein-Gordon es que la de Dirac describe correctamente el espectro del átomo de hidrógeno y el valor de g (relación giromagnética del electrón) con gran precisión.

1.2 LA ECUACIÓN DE DIRAC

La expresión de la ecuación de Dirac es :

$$(i\Gamma^\mu \cdot d'_\mu - M) \cdot \Phi = 0 \quad \mu = 0, 1, 2, 3 \quad [1.2.1]$$

con los operadores generalizados d'_μ :

$$d'_\mu = d_\mu + ieA_\mu \quad [1.2.2]$$

y siendo A_μ el cuadrivector potencial, expresión que se obtiene por descomposición de la ecuación de Klein-Gordon, que es de segundo orden en las derivadas, en producto de dos ecuaciones de Dirac, que son de primer orden en las derivadas. Las cantidades Γ^μ deben cumplir las siguientes relaciones de anticonmutación :

$$\{\Gamma^\mu, \Gamma^\sigma\} = 2g^{\mu\sigma} \quad [1.2.3]$$

siendo Γ^0 hermítica y las Γ^i ($i=1, 2, 3$) antihermíticas, con :

$$\begin{aligned} g^{00} &= 1 \\ g^{ii} &= -1 \text{ para } i = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad [1.2.4]$$

Las magnitudes Γ^μ son isomorfas a matrices 4×4 . Se relacionan con la matriz β ($\beta = I(2 \times 2) - I(2 \times 2)$) y con las matrices de Pauli de formas distintas dependiendo del tipo de representación para las mismas que se haya elegido (Dirac, Chiral, Majorana, ...).

Se definen las cantidades :

$$\begin{aligned} b_1^+ &= \frac{1}{2}\{i\Gamma^1 + \Gamma^2\} & b_2^+ &= \frac{1}{2}i\{\Gamma^3 - \Gamma^0\} \\ b_1^- &= \frac{1}{2}\{i\Gamma^1 - \Gamma^2\} & b_2^- &= \frac{1}{2}i\{\Gamma^3 + \Gamma^0\} \end{aligned} \quad [1.2.5]$$

que cumplen las siguientes relaciones :

$$\begin{aligned} \text{Hermítico}(b_1^+) &= b_1^- \\ \text{Hermítico}(b_2^+) &= b_2^- \end{aligned} \quad [1.2.6]$$

así como las de anticonmutación :

$$\begin{aligned} b_1^+ \cdot b_1^+ &= b_2^+ \cdot b_2^+ = b_1^- \cdot b_1^- = b_2^- \cdot b_2^- = 0 \\ b_1^+ \cdot b_2^- + b_2^- \cdot b_1^+ &= 0 & b_2^+ \cdot b_1^- + b_1^- \cdot b_2^+ &= 0 \\ b_1^+ \cdot b_2^+ + b_2^+ \cdot b_1^+ &= 0 & b_1^- \cdot b_2^- + b_2^- \cdot b_1^- &= 0 \\ b_1^+ \cdot b_1^- + b_1^- \cdot b_1^+ &= 1 & b_2^+ \cdot b_2^- + b_2^- \cdot b_2^+ &= 1 \end{aligned} \quad [1.2.7]$$

El conjunto de relaciones [1.2.6] y [1.2.7] son las que cumplen los operadores de creación y destrucción, de modo que podemos identificar b_1^+ y b_2^+ con operadores de creación y b_1^- y b_2^- con operadores de destrucción y definir un estado vacío $|\text{vac}\rangle$ tal que cumpla :

$$\begin{aligned} \langle \text{vac} | \text{vac} \rangle &= 1 \\ b_1^- | \text{vac} \rangle &= 0 \quad y \quad b_2^- | \text{vac} \rangle = 0 . \end{aligned} \quad [1.2.8]$$

Los vectores $|\text{vac}\rangle$, $b_1^+ |\text{vac}\rangle$, $b_2^+ |\text{vac}\rangle$ y $b_2^+ b_1^+ |\text{vac}\rangle$ constituyen una base ortonormal como se comprueba fácilmente utilizando las relaciones de anticonmutación [1.2.7] entre los operadores de creación y destrucción al evaluar los

productos escalares entre estos vectores. De modo que al ser linealmente independientes es posible desarrollar las soluciones de la ecuación de Dirac en la forma :

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \{ \Phi_0(\mathbf{r}, t) + \Phi_1(\mathbf{r}, t) \cdot b_1^+ + \Phi_2(\mathbf{r}, t) \cdot b_2^+ + \\ + \Phi_3(\mathbf{r}, t) \cdot b_3^+ \} \cdot |vac> \quad [1.2.9]$$

siendo las funciones Φ_i ($i = 0, 1, 2, 3$) de tipo escalar, mientras que el carácter vectorial de la función Φ está contenido en los operadores b^+ y b^- y en el estado vacío. Sin necesidad de recurrir a ninguna representación matricial concreta de las Γ^μ , obtenemos la función de onda con cuatro componentes, que llamaremos biespinor.

1.3 REPRESENTACIÓN DE LA ECUACIÓN DE DIRAC EN TÉRMINOS DE LOS OPERADORES DE CREACIÓN Y DESTRUCCIÓN

Si en la ecuación [1.2.1] se expresan las cantidades Γ^μ en función de los operadores de creación y destrucción anteriormente definidos, se obtiene la siguiente representación de la ecuación de Dirac :

$$\{ b_1^+ (d'_1 + id'_2) + b_2^+ (-d'_0 + d'_3) + b_1^- (d'_1 - id'_2) + \\ + b_2^- (d'_0 + d'_3) - M \} \cdot \Phi = 0 \quad [1.3.1]$$

Si en la anterior ecuación se substituye Φ por el desarrollo dado por [1.2.9], la ecuación de Dirac resultante toma la forma :

$$(d'_1 + id'_2) \{ \Phi_0 \cdot b_1^+ - \Phi_2 \cdot b_2^+ \cdot b_1^+ \} |vac> + \\ + (-d'_0 + d'_3) \{ \Phi_0 \cdot b_2^+ + \Phi_1 \cdot b_2^+ \cdot b_1^+ \} |vac> + \\ + (d'_1 - id'_2) \{ \Phi_1 - \Phi_3 \cdot b_2^+ \} |vac> + (d'_0 + d'_3) \{ \Phi_2 + \Phi_3 \cdot b_1^+ \} |vac> - \\ - M \{ \Phi_0 + \Phi_1 \cdot b_1^+ + \Phi_2 \cdot b_2^+ + \Phi_3 \cdot b_2^+ \cdot b_1^+ \} |vac> = 0 \quad [1.3.2]$$

La Ecuación de Dirac

en la que si se reordenan los términos y se expresa en forma de combinación lineal de los cuatro elementos de la base ortonormal, podremos separarla en cuatro ecuaciones :

$$(d'_1 - id'_2)\Phi_1 + (d'_0 + d'_3)\Phi_2 - M\Phi_0 = 0$$

$$(d'_1 + id'_2)\Phi_0 + (d'_0 + d'_3)\Phi_3 - M\Phi_1 = 0$$

[1.3.3]

$$-(d'_1 - id'_2)\Phi_3 + (-d'_0 + d'_3)\Phi_0 - M\Phi_2 = 0$$

$$-(d'_1 + id'_2)\Phi_2 + (-d'_0 + d'_3)\Phi_1 - M\Phi_3 = 0$$

El conjunto de estas cuatro ecuaciones es la expresión de la ecuación de Dirac en función de las cuatro componentes del biespinor.

1.4 EL MOMENTO ANGULAR

El operador del momento angular total se define como :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \frac{1}{2}\cdot\Sigma \quad [1.4.1]$$

siendo :

$$\Sigma = -i\Gamma^1\cdot\Gamma^2\cdot\Gamma^3\cdot\Gamma \quad [1.4.2]$$

y por tanto :

$$\begin{aligned} J_x &= L_x + \frac{1}{2}i\Gamma^2\cdot\Gamma^3 = L_x + \frac{1}{2}\{b_1^+\cdot b_2^+ + b_1^+\cdot b_2^- \\ &\quad - b_1^-\cdot b_2^+ - b_1^-\cdot b_2^-\} \end{aligned} \quad [1.4.3]$$

$$\begin{aligned} J_y &= L_y - \frac{1}{2}i\Gamma^1\cdot\Gamma^3 = L_y + \frac{1}{2}i\{b_1^+\cdot b_2^+ + b_1^+\cdot b_2^- \\ &\quad + b_1^-\cdot b_2^+ + b_1^-\cdot b_2^-\} \end{aligned}$$

$$J_z = L_z + \frac{1}{2}i\Gamma^1\cdot\Gamma^2 = (L_z + \frac{1}{2}) - b_1^+\cdot b_1^-$$

A partir de las expresiones de las componentes del momento angular total se puede hallar la del cuadrado del momento angular total :

$$\begin{aligned}
 J^2 = & L^2 + L_z + 1/4 + \{ b_1^+ \cdot b_2^+ \cdot L_+ + b_1^+ \cdot b_2^- \cdot L_+ - b_1^- \cdot b_2^+ \cdot L_- - \\
 & - b_1^- \cdot b_2^- \cdot L_- \} + b_1^+ \cdot b_1^- \cdot b_1^+ \cdot b_1^- - \frac{1}{2} \{ b_1^+ \cdot b_2^+ \cdot b_1^- \cdot b_2^- + \\
 & + b_1^+ \cdot b_2^- \cdot b_1^- \cdot b_2^+ + b_1^- \cdot b_2^+ \cdot b_1^+ \cdot b_2^- + b_1^- \cdot b_2^- \cdot b_1^+ \cdot b_2^+ \} \\
 & - 2(L_z + \frac{1}{2}) \cdot b_1^+ \cdot b_1^- \tag{1.4.4}
 \end{aligned}$$

Para que un biespinor sea función propia de J^2 i J_z con valores propios $j(j+1)$ y j_z respectivamente, sus cuatro componentes deben satisfacer las ecuaciones :

$$L_z \cdot \Phi_0 = (j_z - \frac{1}{2}) \cdot \Phi_0$$

$$L_z \cdot \Phi_2 = (j_z - \frac{1}{2}) \cdot \Phi_2$$

$$L_z \cdot \Phi_1 = (j_z + \frac{1}{2}) \cdot \Phi_1$$

$$L_z \cdot \Phi_3 = (j_z + \frac{1}{2}) \cdot \Phi_3$$

[1.4.5]

$$\{ L^2 + 1/4 + j_z - j(j+1) \} \cdot \Phi_0 = L_- \cdot \Phi_3$$

$$\{ L^2 + 1/4 - j_z - j(j+1) \} \cdot \Phi_3 = L_+ \cdot \Phi_0$$

$$\{ L^2 + 1/4 - j_z - j(j+1) \} \cdot \Phi_1 = - L_+ \cdot \Phi_2$$

$$\{ L^2 + 1/4 + j_z - j(j+1) \} \cdot \Phi_2 = - L_- \cdot \Phi_1$$

que se obtienen aplicando estos dos operadores al desarrollo del biespinor en función de los operadores de creación y destrucción actuando sobre el estado vacío y separando los

vectores linealmente independientes, tal como se hizo para el operador de Dirac.

Las ecuaciones anteriores se satisfacen para $j = 1 \pm \frac{1}{2}$. Además, Φ_0 y Φ_3 deben tener el mismo valor del momento angular orbital l y su dependencia radial debe ser la misma, y lo mismo debe ocurrir con Φ_1 y Φ_2 . En cuanto a la componente z del momento angular orbital, debe ser superior en la unidad la de la componente Φ_3 a la de la componente Φ_0 , ocurriendo lo mismo con las de Φ_1 y Φ_2 respectivamente.

1.5 LA PARIDAD

El operador de paridad en la Teoría Relativista se define por su acción sobre las Γ^μ :

$$P \cdot \Gamma^0 \cdot P^{-1} = \Gamma^0 \quad P \cdot \Gamma^i \cdot P^{-1} = -\Gamma^i \quad (i = 1, 2, 3) \quad [1.5.1]$$

de la que se derivan las siguientes relaciones :

$$\begin{aligned} P \cdot b_1^+ \cdot P^{-1} &= -b_1^+ & P \cdot b_1^- \cdot P^{-1} &= -b_1^- \\ P \cdot b_2^+ \cdot P^{-1} &= -b_2^- & P \cdot b_2^- \cdot P^{-1} &= -b_2^+ \\ P \cdot J \cdot P^{-1} &= J & P \cdot L \cdot P^{-1} &= L \end{aligned} \quad [1.5.2]$$

El operador de paridad se puede separar en la forma :

$$P = \Gamma^0 \cdot Q \quad [1.5.3]$$

siendo Q el operador de paridad espacial que actúa sobre las funciones escalares :

$$Q \cdot f(r) \cdot Q^{-1} = f(-r) \quad [1.5.4]$$

Para que un biespinor tenga una paridad definida, deben cumplirse las relaciones :

$$Q \cdot \Phi_0 = -ic\Phi_2$$

$$Q \cdot \Phi_1 = -ic\Phi_3$$

[1.5.5]

$$Q \cdot \Phi_2 = ic\Phi_0$$

$$Q \cdot \Phi_3 = ic\Phi_1$$

siendo $c = \pm 1$.

De modo que Φ_0 y Φ_2 deben tener el mismo valor del momento angular orbital y la misma dependencia radial y que lo mismo debe ocurrir con Φ_1 y Φ_3 .

1.6 EL OPERADOR K

Existe todavía otro operador de interés definido por :

$$K = \beta \cdot (\Sigma L + 1) = (J^2 - L^2 + 1/4) \cdot \beta$$

[1.6.1]

y que impone las siguientes relaciones en las componentes de un biespinor para que sea función propia de este operador :

$$-i \cdot \{ j(j+1) + 1/4 - L^2 \} \cdot \Phi_2 = k \cdot \Phi_0$$

$$-i \cdot \{ j(j+1) + 1/4 - L^2 \} \cdot \Phi_3 = k \cdot \Phi_1$$

[1.6.2]

$$i \cdot \{ j(j+1) + 1/4 - L^2 \} \cdot \Phi_0 = k \cdot \Phi_2$$

$$i \cdot \{ j(j+1) + 1/4 - L^2 \} \cdot \Phi_1 = k \cdot \Phi_3$$

1.7 EL áTOMO DE HIDRÓGENO. SOLUCIONES ESTACIONARIAS

Para el estudio de los estados estacionarios hay que substituir id_0 por el valor estacionario de la energía, ϵ ,

La Ecuación de Dirac

en las cuatro ecuaciones para las componentes del biespinor. Así, la parte que depende del tiempo en las cuatro componentes es :

$$\Phi(t) = \exp(-i\epsilon t) \quad [1.7.1]$$

de la que prescindiremos en lo que sigue ya que solamente estamos ahora interesados en la dependencia del biespinor con las coordenadas de espacio y de spin.

La ecuación de Dirac independiente del tiempo toma la expresión :

$$\{(\epsilon - e.A_0).G^0 - \Gamma.p - M\}.\Phi = 0 \quad [1.7.2]$$

siendo p el operador (generalizado) de cantidad de movimiento. Se puede transformar esta expresión según :

$$\{\epsilon - e.A_0 - G^0.\Gamma.p - G^0.M\}.\Phi = 0 \quad [1.7.3]$$

$$\{\epsilon - e.A_0 - \alpha.p - \beta.M\}.\Phi = 0$$

con : $\beta = G^0$ y $\alpha = \beta.\Gamma$. Y finalmente, queda en la forma :

$$\{e.A_0 + \alpha.p + \beta.M\}.\Phi = H_D.\Phi = \epsilon.\Phi \quad [1.7.4]$$

siendo H_D el hamiltoniano estacionario de Dirac.

El operador del cuadrado del momento angular total, el de su componente z y el de paridad commutan con el hamiltoniano de Dirac H_D . Con las relaciones entre las dependencias angulares de las componentes de los biespinores halladas anteriormente, podemos escribir la expresión general de la parte no dependiente del tiempo de una cualquiera de las

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

soluciones de la ecuación de Dirac estacionaria como combinación de las soluciones particulares para $j = 1 \pm \frac{1}{2}$:

$$\Phi(j, m) = R_1(r) / (j-m+1)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\begin{array}{c} Y_{j+\frac{1}{2}}^{m-\frac{1}{2}} \cdot (j-m+1)^{\frac{1}{2}} \\ -ic(-1)^{j+\frac{1}{2}} \cdot Y_{j+\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} \cdot (j+m+1)^{\frac{1}{2}} \\ ic(-1)^{j+\frac{1}{2}} \cdot Y_{j+\frac{1}{2}}^{m-\frac{1}{2}} \cdot (j-m+1)^{\frac{1}{2}} \\ Y_{j+\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} \cdot (j+m+1)^{\frac{1}{2}} \end{array} \right] + [1.7.5]$$

$$+ R_2(r) \cdot (j-m)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\begin{array}{c} Y_{j-\frac{1}{2}}^{m-\frac{1}{2}} / (j-m)^{\frac{1}{2}} \\ ic(-1)^{j-\frac{1}{2}} \cdot Y_{j-\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} / (j+m)^{\frac{1}{2}} \\ ic(-1)^{j-\frac{1}{2}} \cdot Y_{j-\frac{1}{2}}^{m-\frac{1}{2}} / (j-m)^{\frac{1}{2}} \\ -Y_{j-\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} / (j+m)^{\frac{1}{2}} \end{array} \right]$$

con $c = \pm 1$ y $m = j_z$ y se han tomado los armónicos esféricos definidos en A. Messiah (Messiah, 1973).

La solución así formulada está caracterizada por los valores de los números cuánticos j (momento angular total), m (componente z del momento angular total) y c (paridad).

Considerando la interacción electrostática de Coulomb entre el electrón y el protón nuclear, el cuadripotencial A tiene por componentes :

$$\begin{aligned} A_0 &= -Ze/4\pi r & [1.7.6] \\ A_i &= 0 \quad (i = 1, 2, 3) \end{aligned}$$

y la ecuación de Dirac queda :

$$\{\alpha \cdot p - Ze^2 / 4\pi r + \beta \cdot M\} \cdot \Phi = H_D \cdot \Phi = \epsilon \cdot \Phi \quad [1.7.7]$$

o, si se utilizan unidades atómicas :

$$\{c \cdot \alpha \cdot p - Z/r + \beta \cdot c^2\} \cdot \Phi = H_D \cdot \Phi = \epsilon \cdot \Phi \quad [1.7.8]$$

La Ecuación de Dirac

Substituyendo la expresión general de la solución en esta ecuación y definiendo las nuevas funciones G_1 y G_2 :

$$G_1 = -i \cdot r \cdot R_1 / (j-m+1)^{\frac{1}{2}} \quad [1.7.9]$$

$$G_2 = r \cdot R_2 \cdot j^{\frac{1}{2}} / ((j+1) \cdot (j+m))^{\frac{1}{2}}$$

se obtienen las ecuaciones siguientes para las funciones radiales G_1 y G_2 :

$$\frac{dG_2}{dr} - (j+\frac{1}{2}) \cdot G_2/r = (\epsilon + M\delta + ze^2/4\pi r) \cdot G_1 \quad [1.7.10]$$

$$-\frac{dG_1}{dr} - (j+\frac{1}{2}) \cdot G_1/r = (\epsilon - M\delta + ze^2/4\pi r) \cdot G_2$$

siendo :

$$\delta = -c \cdot (-1)^{j+\frac{1}{2}} \quad (\delta = \pm 1) \quad [1.7.11]$$

y cuyas soluciones son las funciones radiales siguientes :

$$G_{j-\frac{1}{2}, j} = G_2 ; F_{j-\frac{1}{2}, j} = G_1 \quad \text{para } \delta = +1 \quad [1.7.12]$$

$$G_{j+\frac{1}{2}, j} = -G_1 ; F_{j+\frac{1}{2}, j} = G_2 \quad \text{para } \delta = -1$$

que son las funciones $G_{l,j}$ y $F_{l,j}$ definidas por C. Itzykson y J.-B. Zuber (Itzykson, 1980) y que pueden ser expresadas en términos de las funciones hipergeométricas.

En la forma general [1.2.9] dada para la función de onda puede tomarse Φ_2 y Φ_1 como primera y segunda componentes, mientras que Φ_0 y Φ_3 pueden tomarse como tercera y cuarta componentes, lo que pone de manifiesto el isomorfismo de esta función con la de los biespinores habituales, escritos como combinación de dos espinores, cada uno de los cuales contiene Φ_2 y Φ_1 como primera y segunda componentes respectivamente, para cada uno de los dos tipos de

acoplamiento $j = l \pm \frac{1}{2}$ (la fase entre las dos componentes de un mismo espinor puede variar de signo de un autor a otro, dependiendo del criterio que se haya utilizado en la definición de los armónicos esféricos) :

$$\Phi^-(j, m) = \begin{bmatrix} g \cdot Y_{j+\frac{1}{2}}^{m-\frac{1}{2}} \cdot (j-m+1)^{\frac{1}{2}} \\ -g \cdot Y_{j+\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} \cdot (j+m+1)^{\frac{1}{2}} \\ i.f. Y_{j-\frac{1}{2}}^{m-\frac{1}{2}} \cdot (j+m)^{\frac{1}{2}} \\ i.f. Y_{j-\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} \cdot (j-m)^{\frac{1}{2}} \end{bmatrix} [1.7.13]$$

$$\Phi^+(j, m) = \begin{bmatrix} g \cdot Y_{j-\frac{1}{2}}^{m-\frac{1}{2}} \cdot (j+m)^{\frac{1}{2}} \\ g \cdot Y_{j-\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} \cdot (j-m)^{\frac{1}{2}} \\ i.f. Y_{j+\frac{1}{2}}^{m-\frac{1}{2}} \cdot (j-m+1)^{\frac{1}{2}} \\ -i.f. Y_{j+\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} \cdot (j+m+1)^{\frac{1}{2}} \end{bmatrix} [1.7.14]$$

siendo el espinor cuya función radial es $g(r)$ el que llamaremos espinor superior o componente grande y el que tiene por función radial $i.f(r)$ el espinor inferior o componente pequeña.

De hecho, los espinores de cuatro componentes obtenidos aquí son la prolongación compleja de estos espinores de dos componentes y dado el isomorfismo entre ambos, en lo que sigue utilizaremos esta última forma de representar los espinores. Por tanto el biespinor estará formado por combinación de dos espinores, uno con $j = l + \frac{1}{2}$ y el otro con $j = l - \frac{1}{2}$. Para los estados de energía positiva el espinor superior es del orden de la velocidad de la luz veces mayor que el espinor inferior, mientras que ocurre lo contrario con los estados de energía negativa.

Además, en un mismo biespinor se cumplen las siguientes relaciones : a) los dos espinores son funciones propias de la componente z del momento angular total con el mismo valor propio, por lo que también lo es el biespinor ; b) el espinor superior tiene un momento angular orbital definido por el valor l según el tipo de acoplamiento y con el espinor inferior ocurre lo mismo, pero con el valor de l diferente en una unidad, de modo que si un acoplamiento es de tipo " $l+\frac{1}{2}$ " el otro es de tipo " $l-\frac{1}{2}$ ", y por esto el momento angular orbital del biespinor no está definido, a diferencia del momento angular total; c) Los dos espinores tienen una paridad definida, pero opuesta la de un espinor a la del otro, de modo que el biespinor tiene una paridad total definida e igual a la del espinor superior.

Los biespinores pueden clasificarse atendiendo al tipo de acoplamiento, al valor del momento angular total y al de su componente z. Utilizaremos una nomenclatura en función de estos números cuánticos, que es la que se indica a continuación :

ACOPLAMIENTO	j	SÍMBOLO	PARIDAD	DEGEN.
$j = 1 + \frac{1}{2}$	1/2	s+	g	2
$j = 1 - \frac{1}{2}$	1/2	p-	u	2
$j = 1 + \frac{1}{2}$	3/2	p+	g	4
$j = 1 - \frac{1}{2}$	3/2	d-	u	4
$j = 1 + \frac{1}{2}$	5/2	d+	g	6
$j = 1 - \frac{1}{2}$	5/2	f-	u	6
$j = 1 + \frac{1}{2}$	7/2	f+	g	8
...	

El primer símbolo asignado (s, p, d, f, \dots) al biespinor está determinado por el orden de los armónicos esféricos del espinor superior, de acuerdo con la simbología utilizada en la teoría atómica no-relativista. El segundo símbolo $(+, -)$ está referido a la forma en que se acoplan los momentos angulares orbital y de spin para dar el momento angular total. La paridad del biespinor es, como se ha dicho, la del espinor superior y no es necesario simbolizarla al estar ya implícita en el primer símbolo. La degeneración de cada tipo de biespinor es $2j + 1$. Utilizaremos indistintamente y a conveniencia varias simbologías para referirnos a cada uno de los biespinores degenerados :

$$p_{-} (+\frac{1}{2}) = p(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = p_{+\frac{1}{2}}$$

$$p_{-} (-\frac{1}{2}) = p(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) = p_{-\frac{1}{2}}$$

En el apartado 3.2.1, dedicado a la simetría del grupo doble de la esfera, se asignará cada uno de los tipos de biespinores a una determinada representación irreducible del grupo.

1.8 ENERGÍA DE LOS ESTADOS

Si se resuelven las ecuaciones radiales [1.7.10] del apartado anterior, se obtiene la expresión siguiente para los los estados de energía positiva del átomo de hidrógeno (Bjorken, 1964; Itzykson, 1980) :

$$E_{nj} = M / (1 + [z^2 \cdot \alpha^2 / (n - \delta_j)^2])^{\frac{1}{2}} \quad [1.8.1]$$

con :

$$\delta_j = j + \frac{1}{2} - \{(j + \frac{1}{2})^2 - z^2 \cdot \alpha^2\}^{\frac{1}{2}} \quad [1.8.2]$$

y siendo α la constante de estructura fina :

$$\alpha = e^2 / 2hc \quad (c = \text{velocidad de la luz}) \quad [1.8.3]$$

Si se utilizan unidades atómicas $c = 137.0359895$ a.u.
(Cohen, 1987)

y $\alpha = 1/c$ en estas unidades.

Si se desarrolla E_{nj} en potencias de $Z\alpha$ se obtiene :

$$E_{nj} = M - MZ^2\alpha^2/2n^2 - MZ^4\alpha^4/(n^3(2j+1)) + 3MZ^4\alpha^4/8n^4 + T(6) \quad [1.8.4]$$

siendo $T(6)$ términos de orden 6 o superior en $Z\alpha$. El primer término del desarrollo es la energía en reposo del electrón, del que normalmente se puede prescindir mediante un desplazamiento de la escala de energía. El segundo término es la energía clásica, no-relativista, de Schrödinger. Los otros dos términos incluyen los efectos relativistas de interacción spin-órbita, de Darwin y de variación de la masa con la velocidad.

1.9 LA TRANSFORMACIÓN DE FOLDY-WOUTHUYSEN Y EL LÍMITE NO-RELATIVISTA

La transformación de Foldy-Wouthuysen (Foldy, 1950; Itzykson, 1980; Bjorken, 1964), que detallaremos en los apartados 2.3 y 2.4, permite obtener de forma sistemática una representación no-relativista del hamiltoniano de Dirac en la que los estados de energía positiva están representados exclusivamente por espines superiores. Esta transformación desacopla las componentes grandes y pequeñas de los biespinores, hasta el orden del desarrollo en potencias del inverso del cuadrado de la velocidad de la luz que se requiera.

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

El resultado de la transformación de Foldy-Wouthuysen del operador de Dirac hasta el orden $(1/c)^4$ es :

$$H_D' = \beta [M + (p - e.A)^2/2M - p^4/8M^3] + e.A^0 - e.\beta.\sigma.B/2M + (-ie\sigma.\text{rot}E/8M^2 - e\sigma.(E \times p)/4M^2) - e.\text{div}E/8M^2 \quad [1.9.1]$$

siendo \mathbf{A} el potencial vector, A^0 el potencial escalar, \mathbf{B} el campo magnético y \mathbf{E} el campo eléctrico.

En este desarrollo, el primer término es el operador de energía en reposo del electrón, el segundo contiene al de energía cinética clásica y el tercero es el de la corrección debida al aumento de masa con la velocidad. El cuarto término es el operador de energía potencial electrostática y el siguiente el de la energía del dipolo magnético (spin) en un campo magnético. Los términos sexto y séptimo son los operadores de interacción spin-órbita, debido a la interacción magnética entre el spin electrónico y el campo magnético generado por el movimiento orbital del mismo electrón (en un potencial esférico el sexto término es nulo). El octavo término es el de Darwin y se debe a la corrección en la energía potencial electrostática producida por la fluctuación aleatoria de la posición del electrón. La importancia de cada uno de estos términos correctivos se analiza en el apartado 3, dedicado a la simetría en átomos y moléculas.

1.10 CORRECCIONES A LA ENERGÍA

Otras interacciones que deben ser tenidas en cuenta y que deben añadirse al hamiltoniano de Dirac son :

- El acoplamiento del spin del protón nuclear con el momento angular total del electrón que da lugar a la estructura hiperfina del átomo.

- El desplazamiento de Lamb : corrección radiativa debida a la interacción del electrón con la fluctuación del campo electromagnético del vacío.

- Efectos nucleares : El tamaño finito del núcleo hace necesaria la utilización de un potencial que no sea precisamente el de una carga puntual. La utilización de potenciales de núcleos no puntuales permite resolver la ecuación de Dirac para valores de $Z \geq 137$. También debe considerarse el retroceso nuclear, aunque éste es un problema que debe resolverse con una ecuación de dos partículas.

Estas interacciones deben tenerse en cuenta o se puede prescindir de ellas según sea la precisión con que se deseé tener la energía del nivel electrónico.

1.11 TEORÍA DE LOS HUECOS, SIMETRÍAS Y CONJUGACIÓN DE CARGA

Los problemas ya mencionados originados por la existencia de los estados de energía negativa se pueden superar si, como se hace en la teoría de los huecos de Dirac (Dirac, 1930), se supone que el estado de "vacío" es aquél en que todos los estados de energía negativa están ocupados y todos los de energía positiva vacíos. Una de las consecuencias de esta suposición es la de la existencia de transiciones electrónicas entre estados de energía negativa y positiva. Cuando un electrón salta de un estado de energía negativa a uno de positiva, observamos un electrón de carga negativa y energía positiva y una ausencia de un electrón o hueco en el conjunto de estados de energía negativa. Este hueco puede interpretarse como la presencia de un electrón de carga positiva y energía positiva, es decir, un positrón. Además, el hueco puede "atravar" uno de los electrones de energía positiva, de modo que cuando un electrón pasa a ocupar un

hueco, ambos desaparecen y se aniquila un par electrón-positrón. La teoría de los huecos es una teoría de muchas partículas y describe partículas de los dos signos de carga.

El hamiltoniano de Dirac tiene tres simetrías internas que son las siguientes : inversión del tiempo, inversión espacial (paridad) y conjugación de carga. Estas simetrías permiten relacionar electrones y positrones o huecos.

La combinación de las dos primeras permite interpretar a los positrones como electrones de energía negativa retrocediendo en espacio-tiempo (Stückelberg, 1941; Feynman, 1949a,b).

La conjugación de carga se relaciona con la existencia de partículas y antipartículas, de modo que la ausencia de un electrón de energía negativa y spin β en reposo equivale a la presencia de un positrón de energía positiva y spin α .

La conjugación de carga es una simetría fundamental en la naturaleza. Existe una correspondencia biunívoca entre las soluciones de energía negativa de la ecuación de Dirac

$$\{(\epsilon - e.A_0). \Gamma^0 - \Gamma.p - M\}.\Phi = 0 \quad [1.7.2]$$

y las funciones positrónicas, soluciones de energía positiva de la ecuación (que aparece juntamente con la de Dirac al descomponer la ecuación de Klein-Gordon y que podía haberse tomado perfectamente como ecuación de Dirac de los positrones) :

$$\{(\epsilon + e.A_0). \Gamma^0 - \Gamma.p - M\}.\Phi_C = 0 \quad [1.11.1]$$

La correspondencia biunívoca se expresa por :

$$\Phi_C = C. \Gamma^0 . \Phi^* \quad [1.11.2]$$

La Ecuación de Dirac

con la operación de conjugación de carga definida por :

$$c = i \cdot \Gamma^2 \cdot \Gamma^0 = - c^{-1} = - c^+ = - c^T \quad [1.11.3]$$

Cualquier forma aproximada que se quiera obtener para el operador de Dirac debe mantener estas simetrías propias del mismo. Este tema se discute en el apartado 2.8.2 de utilización de formas modificadas del operador de Dirac.

2. REPRESENTACIÓN MATRICIAL DE LA ECUACIÓN DE DIRAC

2.1 INTRODUCCIÓN

Es posible resolver de forma aproximada la ecuación de Dirac desarrollando sus soluciones sobre una base finita de funciones adecuadamente elegidas. La extensión y calidad de la base es la que determina la precisión de los resultados obtenidos. Es necesario disponer de unos criterios orientativos en la elección de las bases utilizadas en los cálculos a fin de evitar los fenómenos llamados "colapso variacional" y "disolución en el continuo" que ocurre en mayor o menor extensión en todas las bases finitas (Schwarz, 1982a,b; Kutzelnigg, 1984; Goldman, 1986).

Además, se puede modificar la representación matricial del operador de Dirac para intentar evitar algunas de las dificultades inherentes al método.

La transformación de Foldy-Wouthuysen de la forma matricial de la ecuación permite obtener la representación matricial de los operadores que aparecen en la aproximación de Pauli. El límite no-relativista sugiere los criterios que deben seguirse al construir las bases relativistas.

2.2 REPRESENTACIÓN MATRICIAL

El desarrollo de las soluciones de la ecuación de Dirac puede hacerse a diferentes niveles :

i) Nivel 4 : se genera una base de biespinores con una sola componente no nula cada uno de ellos, que permite el desarrollo independiente de cada una de las cuatro componentes de las aproximaciones a las funciones propias.

ii) Nivel 2 : se genera una base de biespinores de dos componentes no nulas (las dos superiores o las dos inferiores), de manera que se tiene una base de espinores superiores y otra base de espinores inferiores. Cada espinor de la base tiene la parte angular perfectamente caracterizada. Hay, por tanto, un desarrollo para la función radial del espinor superior y otro para la del espinor inferior de la solución aproximada.

iii) Nivel 0 : se genera una base de biespinores de cuatro componentes, con la parte angular idéntica a la de las soluciones exactas de la ecuación de Dirac. Hay un único desarrollo para la única función radial del biespinor.

El estudio posterior de la ecuación de Dirac y la aplicación a los átomos polielectrónicos se hace al Nivel 2. Por tanto, en la representación matricial de los operadores intervienen dos bases : la de los espinores superiores, que indicaremos con el símbolo $\{L\}$, y la de los espinores inferiores que indicaremos con el símbolo $\{S\}$. Nos referiremos así a las componentes (o espinor) superior (o grande), e inferior (o pequeña) de un biespinor.

Dada una base $\{L\} + \{S\}$ para efectuar los desarrollos, el operador de Dirac :

$$H_D = V + c\sigma p + \beta c^2 \quad [2.2.1]$$

tiene la representación matricial siguiente :

$$H_D = \begin{bmatrix} H_{LL} & H_{LS} \\ H_{SL} & H_{SS} \end{bmatrix} \quad H_D = H_V + H_T + H_M \quad [2.2.2]$$

$$H_V = \begin{bmatrix} V_{LL} & 0 \\ 0 & V_{SS} \end{bmatrix} \quad H_T = c \cdot \begin{bmatrix} 0 & \pi_{LS} \\ \pi_{SL} & 0 \end{bmatrix}$$

[2.2.2]

$$H_M = c^2 \cdot \begin{bmatrix} S_{LL} & 0 \\ 0 & -S_{SS} \end{bmatrix}$$

H_V es la matriz del operador de potencial nuclear, H_T la del operador de energía cinética relativista y H_M la matriz del operador de energía en reposo. En esta última, las submatrices S_{LL} y S_{SS} son las matrices de recubrimiento entre los espinores de la base. El recubrimiento entre los espinores superiores e inferiores es nulo, dado el carácter vectorial de las funciones.

H_V y H_M son operadores "pares" que tienen solamente elementos matriciales no nulos entre espinores del mismo tipo. En cambio, el operador de impulso relativista, $\sigma.p$, es "impar" ya que acopla los espinores superiores con los inferiores. De forma general, la correcta representación de este operador depende de la relación funcional existente entre la base superior y la inferior.

Se puede efectuar una transformación unitaria sobre la base de manera que en la nueva base obtenida la representación matricial del operador de energía potencial sea diagonal. Como el operador es suma directa (+) de V_{LL} y V_{SS} :

$$H_V = V_{LL} + V_{SS} \quad [2.2.3]$$

hay que resolver las ecuaciones matriciales :

$$V_{LL} \cdot C_L = S_{LL} \cdot C_L \cdot V_L \quad [2.2.4]$$

Representación Matricial de la Ecuación de Dirac

$$V_{SS} \cdot C_S = S_{SS} \cdot C_S \cdot V_S \quad [2.2.4]$$

siendo V_L y V_S las matrices diagonales y C_L y C_S matrices cuyos vectores columna son los vectores propios del operador de potencial nuclear.

Definiendo las matrices siguientes como sumas directas:

$$C_V = C_L + C_S$$

$$S = S_{LL} + S_{SS} \quad [2.2.5]$$

$$V = V_L + V_S$$

se tienen las relaciones :

$$H_V \cdot C_V = S \cdot C_V \cdot V$$

$$C_V^+ \cdot H_V \cdot C_V = V \quad [2.2.6]$$

$$C_V^+ \cdot S \cdot C_V = 1 \quad ; \quad S^{-1} = C_V \cdot C_V^+$$

La ecuación de Dirac que, en una base cualquiera tiene la forma de la ecuación secular siguiente :

$$H_D \cdot C = S \cdot C \cdot E \quad [2.2.7]$$

siendo E la matriz diagonal de los valores propios, se transforma en la nueva base que diagonaliza el potencial en la nueva ecuación secular :

$$[C_V^+ \cdot H_D \cdot C_V] \cdot \{C_V^{-1} \cdot C\} = \{C_V^{-1} \cdot C\} \cdot E \quad [2.2.8]$$

$$H'_D \cdot C'_V = C'_V \cdot E$$

siendo la nueva matriz del hamiltoniano de Dirac y los nuevos vectores propios :

$$H'_{\text{D}} = C_V^+ \cdot H_D \cdot C_V \quad [2.2.9]$$

$$C'_V = C_V^{-1} \cdot C \quad [2.2.10]$$

$$H'_{\text{D}} = \begin{bmatrix} v_L + c^2 \cdot 1 & c \cdot C_L^+ \cdot \pi_{LS} \cdot C_S \\ c \cdot C_S^+ \cdot \pi_{SL} \cdot C_L & v_S - c^2 \cdot 1 \end{bmatrix} \quad [2.2.11]$$

En lo que sigue prescindiremos en la notación del símbolo "!" y nos referiremos a los operadores π y π^+ sin subíndices definidos a continuación :

$$\pi = C_L^+ \cdot \pi_{LS} \cdot C_S \quad ; \quad \pi^+ = C_S^+ \cdot \pi_{SL} \cdot C_L \quad [2.2.12]$$

2.3 LA TRANSFORMACIÓN DE FOLDY-WOUTHUYSEN

La transformación de Foldy-Wouthuysen (ver el apartado 1.9) consiste en una transformación unitaria que elimina de la ecuación de Dirac todos aquellos operadores de tipo "impar", que acoplan los espinores superiores e inferiores (o componentes grandes y pequeñas). De esta forma (Foldy, 1950), se obtiene una representación del operador de Dirac en la que los estados de energía positiva y los de energía negativa quedan desacoplados. El hamiltoniano de Dirac se descompone en suma directa de dos hamiltonianos, uno para los estados de energía positiva y otro para los de energía negativa. El límite no-relativista del hamiltoniano transformado de energía positiva es esencialmente el hamiltoniano de Pauli. Las soluciones constan solamente de componentes grandes o de componentes pequeñas.

Representación Matricial de la Ecuación de Dirac

Los términos de que consta el hamiltoniano transformado se interpretan como diferentes tipos de efectos relativistas: la dependencia de la masa con la velocidad, la interacción del momento angular de spin con el momento angular orbital (interacción spin-órbita), la corrección a la energía electrostática debido a la fluctuación de la posición del electrón (término de Darwin), etc.

2.4 TRANSFORMACIÓN DE LA REPRESENTACIÓN MATRICIAL

La transformación de Foldy-Wouthuysen puede efectuarse sobre la representación matricial del operador de Dirac :

$$H_D = \begin{bmatrix} v_L + c^2 \cdot 1 & c \cdot \pi \\ c \cdot \pi^+ & v_S - c^2 \cdot 1 \end{bmatrix} \quad [2.4.1]$$

si se utiliza la transformación unitaria definida por las ecuaciones siguientes :

$$U = \exp(i \cdot X)$$

$$X = (-i/2c) \cdot \begin{bmatrix} 0 & \pi \\ -\pi^+ & 0 \end{bmatrix} \quad [2.4.2]$$

Al ser X hermítica, U es unitaria. La matriz de transformación U tiene la forma general :

$$U = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{bmatrix}; \quad U^+ = U = U^{-1} \quad [2.4.3]$$

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

con las submatrices U_{ij} :

$$U_{11} = \sum_i \{ (-\pi \cdot \pi^+)^i / [(2c)^{2i} \cdot (2i)!] \}$$

$$U_{22} = \sum_i \{ (-\pi^+ \cdot \pi)^i / [(2c)^{2i} \cdot (2i)!] \}$$

[2.4.4]

$$U_{12} = \pi \cdot \sum_i \{ (-\pi^+ \cdot \pi)^i / [(2c)^{2i+1} \cdot (2i+1)!] \}$$

$$U_{21} = -\pi^+ \cdot \sum_i \{ (-\pi \cdot \pi^+)^i / [(2c)^{2i+1} \cdot (2i+1)!] \}$$

La reducción de la ecuación de Dirac se consigue mediante la aplicación repetitiva de la transformación de Foldy-Wouthuysen a los sucesivos hamiltonianos transformados. Cada vez que se realiza la transformación se reduce el orden en el que aparecen los operadores "impares". La reducción completa requeriría aplicar infinitas veces la transformación. Sin embargo, solamente suele interesar efectuar la reducción hasta un orden determinado, lo que se consigue con un número pequeño de transformaciones.

El hamiltoniano resultante de esta primera transformación es :

$$H'_D = U \cdot H_D \cdot U^+$$

$$H'_{11} = c^2 + v_L + \pi \cdot \pi^+ / 2 - (\pi \cdot \pi^+)^2 / 8c^2 + (\pi \cdot \pi^+)^3 / 144c^4$$

$$- \{ \pi \pi^+ , v_L \} / 8c^2 + \{ (\pi \pi^+)^2 , v_L \} / 384c^4 + \pi \pi^+ v_L \pi \pi^+ / 64c^4$$

$$+ \pi v_S \pi^+ / 4c^2 - \{ \pi \pi^+ , \pi v_S \pi^+ \} / 96c^4 + T(1/c^6)$$

Representación Matricial de la Ecuación de Dirac

$$H'_{22} = -c^2 + v_S - \pi^+ \cdot \pi/2 + (\pi^+ \cdot \pi)^2/8c^2 - (\pi^+ \cdot \pi)^3/144c^4$$

$$- \{ \pi^+ \pi, v_S \}/8c^2 + \{ (\pi^+ \cdot \pi)^2, v_S \}/384c^4 + \pi^+ \pi v_S \pi^+ \pi/64c^4$$

$$+ \pi^+ v_L \pi/4c^2 - \{ \pi^+ \pi, \pi^+ v_L \pi \}/96c^4 + T(1/c^6)$$

$$H'_{12} = -\pi \pi^+ \pi/3c - v_L \pi/2c + \pi v_S/2c + \pi (\pi^+ \pi)^2/30c^3$$

$$+ v_L \pi \pi^+ \pi/48c^3 + \pi \pi^+ v_L \pi/16c^3 - \pi \pi^+ \pi v_S/48c^3 \quad [2.4.5]$$

$$- \pi v_S \pi^+ \pi/16c^3 + T(1/c^5)$$

$$H'_{21} = -\pi^+ \pi \pi^+/3c - \pi^+ v_L/2c + v_S \pi^+/2c + \pi^+ (\pi \pi^+)^2/30c^3$$

$$+ \pi^+ \pi \pi^+ v_L/48c^3 + \pi^+ v_L \pi \pi^+/16c^3 - v_S \pi^+ \pi \pi^+/48c^3$$

$$- \pi^+ \pi v_S \pi^+/16c^3 + T(1/c^5)$$

En las expresiones [2.4.5] el símbolo $\{A, B\}$ representa el anticonmutador de A y B ($\{A, B\} = AB + BA$).

Es interesante fijarse en la simetría de las expresiones de los elementos diagonales. Los términos de energía cinética difieren en el valor del signo, mientras que los términos de energía potencial tienen el mismo signo. Esto concuerda con la interpretación que se hace en la teoría de los huecos de los estados de energía negativa .

Con esta primera transformación, todavía no se han desacoplado las componentes grandes y pequeñas. Sin embargo, los elementos no diagonales del nuevo hamiltoniano empiezan en el orden $1/c$, mientras que en el primitivo hamiltoniano

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

lo hacían en el orden c . Se ha conseguido hacer desaparecer los operadores "impares" hasta el orden $1/c^2$.

La siguiente transformación de Foldy-Wouthuysen debe realizarse en la misma forma, pero tomando la matriz X en la forma :

$$X = (-i/2c^2) \cdot \begin{bmatrix} 0 & H'_{12} \\ H'_{21} & 0 \end{bmatrix} \quad [2.4.6]$$

La matriz U debe contener términos hasta el orden $1/c^6$ en la diagonal y hasta el orden $1/c^5$ fuera de la diagonal si solamente se quiere desacoplar hasta el orden $1/c^4$. En general, la matriz U de las sucesivas transformaciones debe contener términos hasta el orden $1/c^{n+2}$ en U_{11} y U_{22} y términos hasta el orden $1/c^{n+1}$ en U_{12} y U_{21} si se quiere tener un hamiltoniano en el que el desacoplamiento se produzca hasta el orden $1/c^n$.

El nuevo hamiltoniano desacoplado ya hasta orden $1/c^4$ es :

$$H''_D = U \cdot H'_D \cdot U^+$$

$$H''_{11} = c^2 + v_L + \pi\pi^+/2 - (\pi\pi^+)^2/8c^2 + (\pi\pi^+)^3/16c^4$$

$$- \{\pi\pi^+, v_L\}/8c^2 + 33\{(\pi\pi^+)^2, v_L\}/384c^4 +$$

$$+ \pi\pi^+ v_L \pi\pi^+ / 64c^4 + \pi v_S \pi^+ / 4c^2 - 9\{\pi\pi^+, \pi v_S \pi^+\}/96c^4 + \quad [2.4.7]$$

$$+ v_L \pi\pi^+ v_L / 8c^4 - \{\pi v_S \pi^+, v_L\}/8c^4 + \pi v_S^2 \pi^+ / 8c^4 + T(1/c^6)$$

Con los términos mantenidos en el desarrollo de las matrices ya no es posible efectuar otra reducción posterior.

Representación Matricial de la Ecuación de Dirac

El desacoplamiento hasta un orden superior requiere mantener más términos en las matrices que aparecen en los cálculos.

2.5 REDUCCIÓN ALTERNATIVA DE LA REPRESENTACIÓN MATRICIAL

Hemos desarrollado en este trabajo una forma alternativa de efectuar la reducción de la representación matricial de la ecuación de Dirac. La ecuación secular :

$$H_D \cdot C_V = C_V \cdot E \quad [2.5.1]$$

$$\begin{bmatrix} v_L + c^2 \cdot 1 & c \cdot \pi \\ c \cdot \pi^+ & v_S - c^2 \cdot 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_L \\ C_S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_L \\ C_S \end{bmatrix} \cdot E \quad [2.5.2]$$

$$(v_L + c^2 \cdot 1) \cdot C_L + c \cdot \pi \cdot C_S = E \cdot C_L \quad [2.5.3]$$

$$c \cdot \pi^+ \cdot C_L + (v_S - c^2 \cdot 1) \cdot C_S = E \cdot C_S$$

puede reducirse también en la forma siguiente si se expresan las componentes pequeñas en función de las grandes, a partir de la segunda de las ecuaciones [2.5.3] :

$$C_S = c[(E + c^2) \cdot 1 - v_S]^{-1} \cdot \pi^+ \cdot C_L \quad [2.5.4]$$

y se substituye en la primera ecuación [2.5.3] :

$$\{(v_L + c^2 \cdot 1) + c^2 \cdot \pi \cdot [(E + c^2) \cdot 1 - v_S]^{-1} \cdot \pi^+ \} \cdot C_L = E \cdot C_L$$

$$[2.5.5]$$

Si se define la energía $w = E - c^2$, la ecuación queda en la forma :

$$\{ V_L + \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot [1 + (w - V_S)/2c^2]^{-1} \cdot \pi^+ \} \cdot C_L = w \cdot C_L \quad [2.5.6]$$

A partir de esta forma exacta de la ecuación de Dirac, se puede obtener la forma reducida si se desarrolla el término potencial, suponiendo que se cumple la condición válida para los estados de menor energía positiva :

$$w - V_S \ll c^2 \quad [2.5.7]$$

de acuerdo con la expresión :

$$\begin{aligned} [1 + (w - V_S)/2c^2]^{-1} &= 1 - (w - V_S)/2c^2 + \{(w - V_S)/2c^2\}^2 + \\ &+ T(1/c^6) \end{aligned} \quad [2.5.8]$$

El anterior desarrollo de término potencial puede terminarse en el orden deseado. Si solamente se toma el primer término, la ecuación queda escrita en la forma :

$$\{ V_L + \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot \pi^+ \} \cdot C_L = w \cdot C_L \quad [2.5.9]$$

que es la aproximación de Schrödinger.

Si se toma el siguiente término, la ecuación resultante tiene la forma :

$$\{ V_L + \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot \pi^+ - \pi \cdot (w - V_S) \cdot \pi^+ / 4c^2 \} \cdot C_L = w \cdot C_L \quad [2.5.10]$$

o, la forma equivalente:

$$\{ V_L + \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot \pi^+ + \pi \cdot V_S \cdot \pi^+ / 4c^2 \} \cdot C_L = w \cdot (1 + \pi \pi^+ / 4c^2) \cdot C_L \quad [2.5.11]$$

Representación Matricial de la Ecuación de Dirac

que puede resolverse mediante una transformación casi-unitaria utilizando la descomposición del segundo término :

$$(1 + \pi\pi^+/4c^2)^{-\frac{1}{2}} = 1 - \pi\cdot\pi^+/8c^2 + 3(\pi\cdot\pi^+)^2/128c^4 - \dots$$

[2.5.12]

Solamente es necesario tomar los dos primeros términos y se obtiene la aproximación de orden $1/c^2$:

$$\begin{aligned} & [v_L + \frac{1}{2}\pi\cdot\pi^+ - (\pi\cdot\pi^+)^2/8c^2 + \pi\cdot v_S\cdot\pi^+/4c^2 - \\ & - \{\pi\cdot\pi^+, v_L\}/8c^2].c_L = w.c_L \end{aligned} \quad [2.5.13]$$

en la que los términos tercero, cuarto y quinto de la izquierda son el término de variación de la masa con la velocidad, el término de acoplamiento spin-órbita y el término de Darwin, respectivamente.

Reducciones de orden superior exigen tomar más términos en los desarrollos anteriores y resolver el cálculo de forma iterativa. Así, por ejemplo, el hamiltoniano reducido hasta el orden $1/c^4$ tiene la forma :

$$\begin{aligned} & [v_L + \frac{1}{2}\pi\cdot\pi^+ - (\pi\cdot\pi^+)^2/8c^2 + \pi\cdot v_S\cdot\pi^+/4c^2 - \\ & - \{\pi\cdot\pi^+, v_L\}/8c^2 - \{\pi v_S\pi^+, v_L\}/8c^4 + 9\{(\pi\cdot\pi^+)^2, v_L\}/128c^4 \\ & + 3\pi\pi^+ v_L\pi\pi^+/64c^4 - 3\{\pi v_S\pi^+, \pi\pi^+\}/32c^4 + (\pi\pi^+)^3/16c^4 \\ & + \pi v_S^2\pi^+/8c^4 + v_L\pi\pi^+ v_L/16c^4 + \{\pi\pi^+, v_L^2\}/32c^4].c_L = w.c_L \end{aligned} \quad [2.5.14]$$

Esta forma reducida del hamiltoniano ($H_{(reducido)}$), obtenida mediante estas transformaciones casi-unitarias y la obtenida mediante la transformación de Foldy-Wouthuysen en el apartado anterior ($H_{(F-W)}$), están relacionadas mediante

la transformación asociada a la matriz Z según la ecuación siguiente :

$$H_{(\text{reducido})} = Z \cdot H_{(F-W)} \cdot Z^{-1} \quad [2.5.15]$$

en la que la matriz Z y su inversa vienen definidas por las ecuaciones siguientes :

$$\begin{aligned} Z &= 1 + (\pi\pi^+ v_L - v_L \pi\pi^+)/32c^4 \\ Z^{-1} &= 1 - (\pi\pi^+ v_L - v_L \pi\pi^+)/32c^4 \end{aligned} \quad [2.5.16]$$

de manera que se trata de una transformación unitaria hasta el orden $1/c^8$. La transformación no afecta a los valores de la energía hasta el orden $1/c^4$, conforme al desacoplamiento efectuado en la transformación de Foldy-Wouthuysen.

2.6 EL LÍMITE NO-RELATIVISTA

Tal como indica Kutzelnigg (Kutzelnigg, 1989), el grupo de transformaciones de Galileo-Newton de la mecánica clásica admite representaciones espinoriales y Lévy-Leblond (Lévy, 1967) obtuvo una ecuación para las partículas de spin $\frac{1}{2}$ invariante bajo dichas transformaciones. Aunque la ecuación de Lévy-Leblond puede ser tomada como el límite no-relativista de la ecuación de Dirac, habitualmente se define este límite a partir de la ecuación de Dirac haciendo que el valor de la velocidad de la luz c tome un valor muy grande. De esta forma, a partir de las reducciones efectuadas anteriormente, el límite no-relativista de la ecuación de Dirac tomará la forma dada anteriormente:

$$\{ v_L + \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot \pi^+ \} \cdot C_L = w \cdot C_L \quad [2.5.9]$$

Representación Matricial de la Ecuación de Dirac

Esta ecuación límite coincide con la ecuación de Schrödinger si se cumple la igualdad matricial :

$$\frac{1}{2} \cdot \pi \cdot \pi^+ = T \quad [2.6.1]$$

siendo T la matriz del operador de energía cinética clásica y el producto matricial de la izquierda de la igualdad su representación en el límite no-relativista.

La no coincidencia exacta entre las dos matrices de la igualdad anterior en bases finitas origina el llamado "colapso variacional", caracterizado por el hecho de que las energías aproximadas obtenidas al resolver la ecuación de Dirac puedan ser inferiores a la energías exactas. La razón última de esta situación reside en el hecho de que el hamiltoniano de Dirac no esté acotado inferiormente. Aunque como discutiremos posteriormente, no creemos que el colapso variacional tenga más importancia que la de no poder acotar inferiormente la energía y no invalida los cálculos relativistas, parece razonable al menos intentar evitar que se produzca de una forma descontrolada. Y esto se consigue procurando tener un límite no-relativista correcto.

Que se produzca la coincidencia más o menos exacta entre las dos representaciones del operador de energía cinética depende de la relación funcional entre las bases sobre las que se desarrollan los espines superiores y los inferiores. Si $\{L\}$ y $\{S\}$ son las mencionadas bases, la igualdad se satisfará cuando se cumpla :

$$\{S\} \leq \sigma p\{L\} \quad [2.6.2]$$

es decir, cuando la base de las componentes pequeñas sea al menos tan extensa como la que se obtiene al aplicar el operador de impulso relativista a cada una de las funciones

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

de la base de las componentes pequeñas (Dyall, 1984a,b;
Aerts, 1985).

Si las funciones de las bases con las que se trabaja son orbitales de tipo Slater (STO), la condición anterior exige la presencia simultánea de las funciones siguientes en las bases :

Simetría	Espinores Superiores	Espinores Inferiores
s+	ns	np, (n-1)p
p-	np	ns, (n-1)s
p+	np	nd, (n-1)d
d-	nd	np, (n-1)p
d+	nd	nf, (n-1)f

y si las funciones son de tipo gaussiano (GTO) :

Simetría	Espinores Superiores	Espinores Inferiores
s+	ls	(l-1)p, (l+1)p
p-	lp	(l-1)s, (l+1)s
p+	lp	(l-1)d, (l+1)d
d-	ld	(l-1)p, (l+1)p
d+	ld	(l-1)f, (l+1)f

No obstante, algunas de estas funciones de las bases de los espinores inferiores no deben ser incluidas cuando, como ocurre en los átomos polielectrónicos, hay que tener en cuenta la interacción de Coulomb, ya que conducen a integrales divergentes. En lo que sigue, llamaremos compensadas a

las bases construidas de modo que contengan en la base de las componentes pequeñas todas aquellas funciones que se deriven de las funciones de la base de las componentes grandes por aplicación del operador de impulso relativista y que no produzcan integrales de Coulomb no convergentes.

Queda además justificado que los exponentes de un espinor superior y los de los espinores inferiores que de él se derivan de acuerdo con lo anteriormente dicho puedan ser iguales.

2.7 LOS BIESPINORES ATOMICOS EN EL LÍMITE NO-RELATIVISTA

La ecuación que se obtuvo anteriormente en el apartado 2.5 y que relaciona la componente grande y la pequeña :

$$c_S = c[(E + c^2) \cdot 1 - v_S]^{-1} \cdot \pi^+ \cdot c_L \quad [2.5.4]$$

puede aproximarse para los estados de energía positiva teniendo en cuenta que :

$$(E + c^2) \cdot 1 - v_S \approx 2c^2 \quad [2.7.1]$$

y por tanto :

$$c_S \approx \pi^+ \cdot c_L / 2c \quad [2.7.2]$$

Esta relación es válida, por tanto, en el límite no-relativista y puede utilizarse para construir los biespinores relativistas atómicos a partir de los espinorbitales no-relativistas.

2.8 MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA EVITAR EL COLAPSO VARIACIONAL

2.8.1 USO DEL CUADRADO DEL OPERADOR DE DIRAC

Una forma de evitar el colapso variacional y los problemas relacionados con el truncamiento de las bases utilizadas consiste en la utilización del cuadrado del operador de Dirac en vez del operador mismo. Wallmeier y Kutzelnigg (Wallmeier, 1981, 1984) han resaltado las ventajas de aplicar el método variacional a este operador acotado inferiormente y cuyo espectro debe coincidir con el espectro de energía positiva del de Dirac.

Si el operador de Dirac es :

$$H_D = V + \sigma p + \beta c^2 \quad [2.2.1]$$

su cuadrado es :

$$H_D^2 = c^2 \cdot p^2 + c(\sigma p V + V \sigma p) + c^4 + 2c^2\beta + V^2 \quad [2.8.1.1]$$

y la ecuación de valores propios de este operador se puede escribir en la forma :

$$\Omega \phi_i = (E_i + E_i^2/2c^2) \phi_i \quad [2.8.1.2]$$

con :

$$\Omega = (H_D^2 - c^4)/2c^2 = p^2/2 + \beta V + V^2/2c^2 + \{\sigma p, V\}/2c \quad [2.8.1.3]$$

Se puede realizar la representación matricial del operador anterior y obtener las soluciones aproximadas a la ecuación. O bien se puede partir de la representación matricial del operador de Dirac, obtener el cuadrado de

dicha matriz y a partir de él los valores propios. Los dos métodos son equivalentes para una base completa. En caso contrario, el truncamiento de la base introduce diferencias al utilizar el cuadrado del operador de Dirac en vez del operador de Dirac original.

Además, con el nuevo operador, los estados electrónicos y los positrónicos quedan degenerados (en ausencia de potencial) o casi degenerados y por tanto pueden mezclarse soluciones en las que dominan las componentes grandes con soluciones en las que dominan las componentes pequeñas. Es el precio que hay que pagar por usar este tipo de operadores. Aunque parece que los anteriores autores no se preocupan demasiado por este inconveniente, sería necesario analizar cuidadosamente cuál es el efecto de estas mezclas en las propiedades atómicas diferentes de la energía, especialmente en átomos polielectrónicos.

2.8.2 USO DE HAMILTONIANOS MODIFICADOS

Otra de las soluciones propuestas para evitar los problemas derivados de la representación insuficientemente correcta del operador de impulso relativista es la de obtener una representación modificada del operador, tal como hacen Mark y Schwarz (Mark, 1981) o Aerts y Nieuwpoort (Aerts, 1984).

El problema puede plantearse de forma general en los siguientes términos : "Dada la matriz A, hallar otra matriz B, que cumpla la condición C(B), de manera que el funcional $\Omega(A,B)$ sea mínimo". El funcional Ω puede elegirse a conveniencia y por tanto, habrá tantas soluciones como elecciones

de la forma del funcional. En lo que sigue, el símbolo :
 $\| M \|$ indica la norma euclídea de la matriz M.

A continuación se muestran en la tabla 2.8.2.I unas cuantas soluciones, de entre las muchas posibles que se pueden encontrar al resolver el problema :

TABLA 2.8.2.I. Soluciones a la minimización condicionada del funcional

FUNCIONAL	CONDICION	SOLUCION
$\ A - B \ $	$B \cdot B^+ = p^2$	$B = p^2 \cdot A \cdot [A^+ \cdot p^2 \cdot A]^{-\frac{1}{2}}$
$\ A - B \ $	$B^+ \cdot B = p^2$	$B = [A \cdot p^2 \cdot A^+]^{-\frac{1}{2}} \cdot A \cdot p^2$
$\ A^{-1} \cdot (A - B) \ $	$B \cdot B^+ = p^2$	$B = A \cdot [A^{-1} \cdot p^2 \cdot (A^{-1})^+]^{\frac{1}{2}}$

Al definir el funcional se pueden introducir matrices arbitrarias, que actúan como pesos :

Si el funcional es $\| D \cdot (A - B) \|$ siendo D una matriz arbitraria, con la condición $B \cdot B^+ = p^2$, la solución es :

$$B = p^2 \cdot D^+ \cdot D \cdot A \cdot [A^+ \cdot D^+ \cdot D \cdot p^2 \cdot D^+ \cdot D \cdot A]^{-\frac{1}{2}} \quad [2.8.2.1]$$

Para el funcional con dos matrices de ponderación arbitrarias, $\| V \cdot (A - B) \cdot W \|$, si la condición impuesta es:

$$(V \cdot B \cdot W) \cdot (V \cdot B \cdot W)^+ = p^2 \quad [2.8.2.2]$$

la solución correspondiente es :

$$V \cdot B \cdot W = p^2 \cdot V \cdot A \cdot W \cdot [(V \cdot A \cdot W)^+ \cdot p^2 \cdot V \cdot A \cdot W]^{-\frac{1}{2}} \quad [2.8.2.3]$$

Representación Matricial de la Ecuación de Dirac

y si la condición es :

$$(V.B.W)^+ \cdot (V.B.W) = p^2 \quad [2.8.2.4]$$

la solución que se obtiene es :

$$V.B.W = [V.A.W.p^2 \cdot (V.A.W)^+]^{-\frac{1}{2}} \cdot V.A.W.p^2 \quad [2.8.2.5]$$

La modificación de la representación del operador de impulso relativista se obtiene a partir de la sustitución de la matriz $A = \pi$ por otra matriz modificada $B = \pi_{\text{mod}}$ tal que cumpla la condición :

$$B \cdot B^+ = \pi_{\text{mod}} \cdot \pi_{\text{mod}}^+ = p^2 \quad [2.8.2.6]$$

de manera que, de acuerdo con la tercera de las soluciones generales anteriores de la tabla 2.8.2.I :

$$\pi_{\text{mod}} = \pi \cdot [\pi^{-1} \cdot p^2 \cdot (\pi^{-1})^+]^{-\frac{1}{2}} \quad [2.8.2.7]$$

que es la expresión dada por Mark y Schwarz. La base de las componentes grandes y la de las pequeñas debe tener la misma dimensión y hay que evitar que la base contenga funciones que produzcan valores propios nulos o casi nulos en π ya que en tales casos no existirá π^{-1} . Si se toma la primera de las soluciones generales dadas, tenemos la solución alternativa siguiente :

$$\pi_{\text{mod}} = p^2 \cdot \pi \cdot [\pi^+ \cdot p^2 \cdot \pi]^{-\frac{1}{2}} \quad [2.8.2.8]$$

en la que no hay problemas con las matrices inversas.

A partir de la matriz π_{mod} se construye el operador de

energía cinética relativista :

$$H_{T\text{mod}} = c \cdot \begin{bmatrix} 0 & \pi_{\text{mod}}^+ \\ \pi_{\text{mod}}^+ & 0 \end{bmatrix} \quad [2.8.2.9]$$

de modo que el operador sea hermítico. Los operadores de tipo Pauli que se obtienen con la transformación de Foldy - Wouthuysen son :

$$\begin{aligned} H_+ &= c^2 + v_L + \pi_{\text{mod}} \cdot \pi_{\text{mod}}^+ / 2 - (\pi_{\text{mod}} \cdot \pi_{\text{mod}}^+)^2 / 8c^2 \\ &- \{\pi_{\text{mod}} \cdot \pi_{\text{mod}}^+, v_L\} / 8c^2 + \pi_{\text{mod}} v_S \pi_{\text{mod}}^+ / 4c^2 + T(1/c^4) \\ H_- &= -c^2 + v_S - \pi_{\text{mod}}^+ \cdot \pi_{\text{mod}} / 2 + (\pi_{\text{mod}}^+ \cdot \pi_{\text{mod}})^2 / 8c^2 \\ &- \{\pi_{\text{mod}}^+ \cdot \pi_{\text{mod}}, v_S\} / 8c^2 + \pi_{\text{mod}}^+ v_L \pi_{\text{mod}} / 4c^2 + T(1/c^4) \end{aligned} \quad [2.8.2.10]$$

Se ha mencionado anteriormente la simetría de conjugación de carga del hamiltoniano de Dirac. Esta simetría no existe en estas ecuaciones ya que, aunque se cumpla la relación :

$$\pi_{\text{mod}} \cdot \pi_{\text{mod}}^+ = p_{LL}^2 \quad [2.8.2.11]$$

no se cumple necesariamente la relación :

$$\pi_{\text{mod}}^+ \cdot \pi_{\text{mod}} = p_{SS}^2 \quad [2.8.2.12]$$

a menos que la base de los espinores inferiores haya sido elegida adecuadamente. Para que se cumpliesen las dos condiciones simultáneamente:

$$\begin{aligned} \pi_{LS\text{mod}} \cdot \pi_{LS\text{mod}}^+ &= p_{LL}^2 \\ \pi_{LS\text{mod}}^+ \cdot \pi_{LS\text{mod}} &= \pi_{SL\text{mod}} \cdot \pi_{SL\text{mod}}^+ = p_{SS}^2 \end{aligned} \quad [2.8.2.13]$$

Representación Matricial de la Ecuación de Dirac

sería necesario utilizar las siguientes matrices :

$$\pi_{LSmod} = p_{LL}^2 \cdot \pi_{LS} \cdot [\pi_{LS}^+ \cdot p_{LL}^2 \cdot \pi_{LS}]^{-\frac{1}{2}} \quad [2.8.2.14]$$

$$\pi_{SLmod} = p_{SS}^2 \cdot \pi_{SL} \cdot [\pi_{SL}^+ \cdot p_{SS}^2 \cdot \pi_{SL}]^{-\frac{1}{2}}$$

y construir la matriz del operador de energía cinética relativista :

$$H_{Tmod} = c \cdot \begin{bmatrix} 0 & \pi_{LSmod} \\ \pi_{SLmod} & 0 \end{bmatrix} \quad [2.8.2.15]$$

que no es, en general, hermítico y por tanto, esta solución no es adecuada.

Por tanto, para conseguir la condición de hermíticos para los hamiltonianos modificados, es necesario sacrificar una de las simetrías más importantes que aparecen en la teoría relativista y son, en este sentido, un tanto inadecuados en un marco relativista, lo que constituye una de las críticas que se pueden hacer a su utilización.

3. LA SIMETRÍA DE LOS BIESPINORES RELATIVISTAS

3.1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades de simetría espacio-spin de las funciones propias del hamiltoniano de Dirac pueden ser aprovechadas de forma ventajosa para simplificar los cálculos en sistemas atómicos y moleculares. El carácter vectorial (espinorial) de las funciones atómicas relativistas hace que las características de las mismas sean muy diferentes de las de los espinorbitales atómicos no-relativistas. En la descripción clásica, los espinorbitales son funciones que tienen una simetría espacial independiente de la simetría de spin. Dicho de otra forma, son funciones propias del operador de momento angular orbital y también lo son del operador de momento angular de spin (y de las respectivas componentes z). En el marco relativista, las simetrías respecto al espacio y al spin ya no existen separadamente, y los biespinores atómicos son solamente funciones propias del operador de momento angular total (espacio más spin) y de su componente z. Una situación semejante se tiene con los espinorbitales y biespinores moleculares.

Por ello es necesario utilizar los denominados "grupos dobles" en los que el carácter espinorial queda reflejado en la duplicidad de las operaciones de simetría. Así por ejemplo, hay dos operaciones identidad, una para las rotaciones del espacio-spin con ángulos de $0, 4\pi, 8\pi, \dots$ y otra para las rotaciones con ángulos $2\pi, 6\pi, \dots$. Solamente el primer tipo de rotaciones devuelve a la función girada a su valor inicial. El segundo tipo de rotaciones produce sobre la función girada un cambio de fase con valor +1 ó -1, según el caso. Esto es equivalente a considerar que las funciones atómicas relativistas se comportan como funciones bivaluadas

en el espacio ordinario. Y de forma análoga ocurre con las otras operaciones de simetría.

El conocimiento de la relación existente entre los biespinores relativistas y los espinorbitales no-relativistas es de gran ayuda cuando se pretende relacionar los resultados obtenidos con el esquema de acoplamiento jj con los obtenidos con el de acoplamiento L-S.

Así pues, al desarrollar unos cuantos casos prácticos, que se muestran a continuación, hemos tenido la necesidad de asociar representaciones irreducibles y biespinores, de transformar espinorbitales en biespinores y de transformar biespinores atómicos en biespinores moleculares.

Hemos utilizado las propiedades de simetría en el diseño de los programas de cálculo en sistemas atómicos, en el almacenamiento de integrales mono y bielectrónicas, en la diagonalización de operadores, en las rotaciones de pares de biespinores en el método MC, en la selección de las configuraciones que intervienen en los cálculos CI o MC, etc., simplificando así la estructura de los programas y consiguiendo un ahorro de la cantidad de memoria y del tiempo de cálculo del ordenador.

Tablas de matrices de representación y de rotación para las representaciones irreducibles relativistas de 38 grupos puntuales están dadas por P. Pyykkö y H. Toivonen (Pyykkö, 1983).

3.2 GRUPOS DOBLES

3.2.1 EL GRUPO K_h

El grupo completo de las rotaciones es de especial interés porque es el que permite definir los tipos de

simetría de las funciones atómicas de uno o varios electrones. En la tabla 3.2.1.I se dan los caracteres de las operaciones de simetría en algunas de las representaciones irreducibles (solamente para las operaciones no duplicadas). Para las operaciones duplicadas I' , $\infty C' \phi_{\infty}$, $\infty C'^2 \phi_{\infty}$, i' , $\infty iC' \phi_{\infty}$, $\infty iC'^2 \phi_{\infty}$..., los caracteres son los mismos que los de la tabla 3.2.1.I para las representaciones D_{Jg} y D_{Ju} con J entero y tienen el signo cambiado para las representaciones D_{Jg} y D_{Ju} con J semientero. Se nombran simbólicamente las representaciones irreducibles, aunque después las nombremos con el símbolo del biespinor al que nos refiramos o dando el valor del número cuántico J y, si es necesario, de la paridad de la función. Así pues, por cuestión de comodidad hablaremos de la simetría $p-$ en vez de $D_{1/2u}$ ($E_{1/2u}$), o de la simetría par con $J = 5/2$ en vez de $D_{5/2g}$ ($I_{5/2g}$). Los biespinores atómicos constituyen bases para las representaciones irreducibles del grupo. La relación entre las representaciones y las bases de biespinores es la que se muestra a continuación :

REPRESENTACION	BIESPINORES	DIMENSION BASE
$D_{1/2g}$ ($E_{1/2g}$)	s^+	2
$D_{1/2u}$ ($E_{1/2u}$)	p^-	2
$D_{3/2u}$ ($G_{3/2u}$)	p^+	4
$D_{3/2g}$ ($G_{3/2g}$)	d^-	4
$D_{5/2g}$ ($I_{5/2g}$)	d^+	6
$D_{5/2u}$ ($I_{5/2u}$)	f^-	6
...	

La Simetría de los Biespinores Relativistas

TABLA 3.2.1.I. Caracteres del grupo doble K_h

REPRESENTACION IRREDUCIBLE	OPERACIONES DE SIMETRIA							
	I	∞C_{∞}^{ϕ}	$\infty C_{\infty}^{2\phi}$...	i	$\infty iC_{\infty}^{\phi}$	$\infty iC_{\infty}^{2\phi}$...
D_{0g} (S_g)	1	1	1		1	1	1	
D_{0u} (S_u)	1	1	1		-1	-1	-1	
D_{1g} (P_g)	3	$1+w_1$	$1+w_2$		1	$1+w_1$	$1+w_2$	
D_{1u} (P_u)	3	$1+w_1$	$1+w_2$		-1	$-1-w_1$	$-1-w_2$	
D_{2g} (D_g)	5	$1+w_1+w_2$	$1+w_2+w_4$		1	$1+w_1+w_2$	$1+w_2+w_4$	
D_{2u} (D_u)	5	$1+w_1+w_2$	$1+w_2+w_4$		-1	$-1-w_1-w_2$	$-1-w_2-w_4$	
...		
$D_{1/2g}$ ($E_{1/2g}$)	2	v_1	w_1		1	v_1	w_1	
$D_{1/2u}$ ($E_{1/2u}$)	2	v_1	w_1		-1	$-v_1$	$-w_1$	
$D_{3/2g}$ ($G_{3/2g}$)	4	v_1+v_3	w_1+w_3		1	v_1+v_3	w_1+w_3	
$D_{3/2u}$ ($G_{3/2u}$)	4	v_1+v_3	w_1+w_3		-1	$-v_1-v_3$	$-w_1-w_3$	
$D_{5/2g}$ ($I_{5/2g}$)	6	$v_1+v_3+v_5$	$w_1+w_3+w_5$		1	$v_1+v_3+v_5$	$w_1+w_3+w_5$	
$D_{5/2u}$ ($I_{5/2u}$)	6	$v_1+v_3+v_5$	$w_1+w_3+w_5$		-1	$-v_1-v_3-v_5$	$-w_1-w_3-w_5$	
...		

con :

$$w_i = 2\cos(i\phi) \quad [3.2.1.1]$$

$$v_i = 2\cos(i\phi/2)$$

3.2.2 EL GRUPO $D_{\infty h}$

Es el grupo de las rotaciones en torno a un eje de giro y permite definir los tipos de simetría de las funciones atómicas de uno o varios electrones en moléculas lineales (Rosén, 1978). Las representaciones irreducibles de este grupo se identifican por su paridad (ya que hay un centro de

inversión) y por el valor de la componente z del momento angular (m). Esto es debido a que en las moléculas lineales esta componente es una constante del movimiento y, por tanto, las funciones atómicas pueden tomarse como funciones caracterizadas por este valor propio. En la tabla 3.2.2.II se dan los caracteres de las operaciones de simetría en algunas de las representaciones irreducibles (solamente para las operaciones no duplicadas). La definición de los elementos de simetría puede verse en la figura 3.2.2.1. La figura 3.2.2.2 muestra la descomposición del eje binario C_2' en rotaciones de Euler y la tabla 3.2.2.III muestra esta descomposición para todas las operaciones de simetría del grupo. Es a partir de la tabla 3.2.2.III que se pueden obtener la representación matricial de las operaciones, dadas en la tabla 3.2.2.IV, mediante las fórmulas :

$$D_{m,m'}^{(j)}(0,0,\phi) = \delta(m,m') \cdot \exp(-im\phi) \quad [3.2.2.1]$$

$$D_{m,m'}^{(j)}(2\delta, \pi, \pi) = \delta(m, -m') \cdot \exp(-im(\pi - 2\delta)) \cdot (-1)^{3j+m}$$

en las que m es el valor de la proyección del momento angular total sobre el eje z.

Si las funciones sobre las que se efectúan las operaciones de simetría son los biespinores atómicos, las bases de simetría están formadas o bien por un sólo biespinor con $m = 0$ o bien por dos biespinores, ambos del mismo valor de j y la misma paridad, pero con valores de $j_z = +m$ y $j_z = -m$. Debido al descenso en simetría que se tiene al pasar del grupo K_h al grupo $D_{\infty h}$, cada una de las representaciones irreducibles del primero se desdobra en varias representaciones irreducibles del segundo. Así, por ejemplo, la representación $D_{3/2u}$ ($G_{3/2u}$), una base de la cual estaría formada por los biespinores de tipo p+, generaría en el

La Simetría de los Biespinores Relativistas

grupo $D_{\infty h}$ las bases correspondientes a las siguientes representaciones :

REPRESENTACION $D_{\infty h}$	BIESPINORES BASE
$E_{3/2u}$	$p+(+3/2), p+(-3/2)$
$E_{1/2u}$	$p+(+1/2), p+(-1/2)$

De forma general, se pueden construir bases de simetría para la representación $E_{abs(m)}$, (g o u) a partir de los biespinores (y de orbitales no-relativistas con $j = 1$) atómicos si se escogen éstos de la forma indicada a continuación en la tabla 3.2.2.I :

TABLA 3.2.2.I. Bases de simetría para el grupo $D_{\infty h}$

BASE	1 ^{er} ELEMENTO	2 ^o ELEMENTO	PARIDAD
B1	$x_1 + x_2$	$x_3 + x_4$	$(-1)^1$
B2	$x_1 - x_2$	$\{x_3 - x_4\}$	$(-1)^{1+1}$

siendo :

$$x_1 = 1|j, \text{abs}(m)>_1 \quad x_2 = 1|j, \text{abs}(m)>_2 \quad [3.2.2.2]$$

$$x_3 = 1|j, -\text{abs}(m)>_1 \quad x_4 = 1|j, -\text{abs}(m)>_2$$

Los subíndices 1 y 2 identifican en una molécula diatómica a los dos átomos colocados simétricamente respecto

al origen de coordenadas. La paridad queda determinada por el valor del número cuántico del momento angular orbital (l) del espinor superior que constituye el biespinor. Se obtiene así, para cada valor de m , una base para la representación g y otra para la u.

Si $m = 0$ la base contiene un sólo elemento y la representación irreducible es de tipo A. Si $m > 0$ se tienen las representaciones de dimensión dos : para $j = 1$ las del grupo sencillo y para $j = 1 \pm \frac{1}{2}$ las del grupo doble (Tabla 3.2.2.II).

TABLA 3.2.2.II. Caracteres del grupo doble $D_{\infty h}$

REPRESENTACION IRREDUCIBLE	OPERACIONES DE SIMETRIA					
	I	$2C_\phi$	C'_2	i	$2ic_\phi$	ic'_2
$A_{1g} (\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1
$A_{1u} (\Sigma_u^+)$	1	1	1	-1	-1	-1
$A_{2g} (\Sigma_g^-)$	1	1	-1	1	1	-1
$A_{2u} (\Sigma_u^-)$	1	1	-1	-1	-1	1
$E_{1g} (\pi_g)$	2	$2\cos\phi$	0	2	$2\cos\phi$	0
$E_{1u} (\pi_u)$	2	$2\cos\phi$	0	-2	$-2\cos\phi$	0
$E_{2g} (\delta_g)$	2	$2\cos 2\phi$	0	2	$2\cos 2\phi$	0
$E_{2u} (\delta_u)$	2	$2\cos 2\phi$	0	-2	$-2\cos 2\phi$	0
...					
$E_{1/2g}$	2	$2\cos(\frac{1}{2}\phi)$	0	1	$2\cos(\frac{1}{2}\phi)$	0
$E_{1/2u}$	2	$2\cos(\frac{1}{2}\phi)$	0	-1	$-2\cos(\frac{1}{2}\phi)$	0
$E_{3/2g}$	2	$2\cos(3\phi/2)$	0	1	$2\cos(3\phi/2)$	0
$E_{3/2u}$	2	$2\cos(3\phi/2)$	0	-1	$-2\cos(3\phi/2)$	0
...					

La Simetría de los Biespinores Relativistas

Para las correspondientes operaciones duplicadas de la tabla 3.2.2.II los caracteres son los mismos para las representaciones de subíndice numérico entero (son de hecho, las representaciones del grupo sencillo), y con el signo cambiado para las que tienen el subíndice numérico semientero (que son las propias del grupo doble).

TABLA 3.2.2.III. Descomposición de las operaciones de simetría en rotaciones de Euler e inversión.

OPERACION	ANGULO Γ	ANGULO β	ANGULO α	INVERSION
I	0	0	0	N
$C(\phi)$	ϕ	0	0	N
$C(-\phi)$	$-\phi$	0	0	N
$C'_2(\delta)$	π	π	2δ	N
i	0	0	0	S

3.2.2.1 REPRESENTACIÓN MATRICIAL DE LAS OPERACIONES DE SIMETRÍA

Con todo lo dicho en el apartado anterior se pueden obtener las matrices que representan a las operaciones del grupo. Tomando las bases B1 y B2 en la forma explicada, se obtiene la tabla 3.2.2.IV. Sin embargo, es inconveniente la dependencia de las matrices con los valores de j y m . A fin de que esto no ocurra es necesario construir las bases con las fases adecuadas en cada caso, tal como se indica en la tabla 3.2.2.V, en la que se expresan las bases en función de los elementos primero (B11) y segundo (B12) de la base B1 o

de los elementos primero (B21) y segundo (B22) de la base B2. Las matrices obtenidas en las nuevas bases se dan en la tabla 3.2.2.VI.

Para un átomo colocado en el origen de coordenadas, las funciones base de las distintas representaciones se dan en la tabla 3.2.2.VII, mientras que en la tabla 3.2.2.VIII se dan las combinaciones de biespinores de los átomos 1 y 2 para las distintas representaciones.

TABLA 3.2.2.IV. Matrices de las operaciones en las bases B1 y B2

OPERACION	BASE 1	BASE 2
I	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
$C_{\infty}(\phi)$	$\begin{bmatrix} w & 0 \\ 0 & w^* \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} w & 0 \\ 0 & w^* \end{bmatrix}$
$C'_{-2}(\delta)$	$\begin{bmatrix} 0 & z \cdot (-1)^{(3j - m)} \\ z^* \cdot (-1)^{(3j + m)} & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & z \cdot (-1)^{(3j - m)} \\ z^* \cdot (-1)^{(3j + m)} & 0 \end{bmatrix}$
i	$\begin{bmatrix} (-1)^1 & 0 \\ 0 & (-1)^1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} (-1)^{(l+1)} & 0 \\ 0 & (-1)^{(l+1)} \end{bmatrix}$

$$\text{con } w = \exp(-i|m|\phi) \quad z = \exp(i|m|(\pi - 2\delta)) \quad [3.2.2.1.1]$$

La Simetria de los Biespinores Relativistas

TABLA 3.2.2.V. Bases de las representaciones irreducibles

l	3j - m	Base de $E_{ m ,g}$		Base de $E_{ m ,u}$	
		Elemento 1	Elemento 2	Elemento 1	Elemento 2
Par	Par	B11	B12	B21	B22
Par	Impar	B11	-B12	B21	-B22
Impar	Par	B21	B22	B11	B12
Impar	Impar	B21	-B22	B11	-B12

TABLA 3.2.2.VI. Matrices de las operaciones en las bases de la tabla 3.2.2.V

OPERACION	BASE 1	BASE 2
I	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
$C_\infty(\phi)$	$\begin{bmatrix} w & 0 \\ 0 & w^* \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} w & 0 \\ 0 & w^* \end{bmatrix}$
$C'_2(\delta)$	$\begin{bmatrix} 0 & z \\ \Omega.z^* & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & z \\ \Omega.z^* & 0 \end{bmatrix}$
i	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$

con :

$$w = \exp(-i|m|\phi) \quad z = \exp(i|m|(\pi - 2\delta)) \quad [3.2.2.1.2]$$

Ω es +1 si j ó $|m|$ es entero y -1 si j ó $|m|$ es semientero.

TABLA 3.2.2.VII. Funciones para el átomo central

REPRESENTACION	TIPO BIESPINOR	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2
$E_{1/2g}$	s+, d-, d+, ...	$1 j, 1/2\rangle$	$\mu.1 j, -1/2\rangle$
$E_{1/2u}$	p-, p+, f-, f+, ...	$1 j, 1/2\rangle$	$\mu.1 j, -1/2\rangle$
$E_{3/2g}$	d-, d+, ...	$1 j, 3/2\rangle$	$\mu.1 j, -3/2\rangle$
$E_{3/2u}$	p+, f-, f+, ...	$1 j, 3/2\rangle$	$\mu.1 j, -3/2\rangle$
$E_{5/2g}$	d+, ...	$1 j, 5/2\rangle$	$\mu.1 j, -5/2\rangle$
$E_{5/2u}$	f-, f+, ...	$1 j, 5/2\rangle$	$\mu.1 j, -5/2\rangle$

con $\mu = +1$ si $3j - |m|$ es par y $\mu = -1$ si $3j - |m|$ es impar.

TABLA 3.2.2.VIII. Biespinores de simetría

ELEMENTO 1		ELEMENTO 2					
REPRES.	BIESPINOR	2m	At.1	At.2	2m	At.1	At.2
$E_{1/2g}$	s+	1	1	1	-1	-1	-1
	p-	1	1	-1	-1	1	-1
	p+	1	1	-1	-1	-1	1
	d-	1	1	1	-1	1	1
	d+	1	1	1	-1	-1	-1
	f-	1	1	-1	-1	1	-1
	f+	1	1	-1	-1	-1	1
$E_{1/2u}$	s+	1	1	-1	-1	1	-1
	p-	1	1	1	-1	-1	-1
	p+	1	1	1	-1	1	1

La Simetria de los Biespinores Relativistas

TABLA 3.2.2.VIII (cont.)

$E_{1/2u}$

d-	1	1	-1	-1	-1	1
d+	1	1	-1	-1	1	-1
f-	1	1	1	-1	-1	-1
f+	1	1	1	-1	1	1

$E_{3/2g}$

p+	3	1	-1	-3	1	-1
d-	3	1	1	-3	-1	-1
d+	3	1	1	-3	1	1
f-	3	1	-1	-3	-1	1
f+	3	1	-1	-3	1	-1

$E_{3/2u}$

p+	3	1	1	-3	-1	-1
d-	3	1	-1	-3	1	-1
d+	3	1	-1	-3	-1	1
f-	3	1	1	-3	1	1
f+	3	1	1	-3	-1	-1

$E_{5/2g}$

d+	5	1	1	-5	-1	-1
f-	5	1	-1	-5	1	-1
f+	5	1	-1	-5	-1	1

$E_{5/2u}$

d+	5	1	-1	-5	1	-1
f-	5	1	1	-5	-1	-1
f+	5	1	1	-5	1	1

$E_{7/2g}$

f+	7	1	-1	-7	1	-1
----	---	---	----	----	---	----

$E_{7/2u}$

f+	7	1	1	-7	-1	-1
----	---	---	---	----	----	----

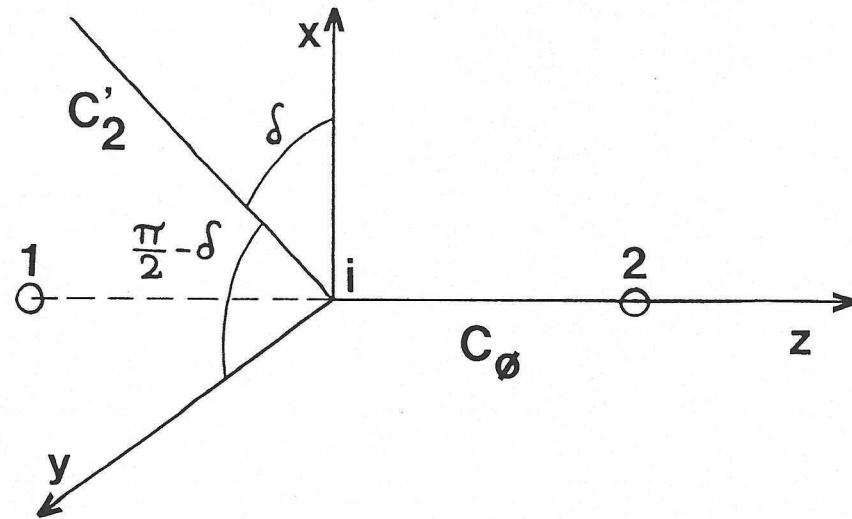


FIGURA 3.2.2.1. Definición de los elementos de simetría

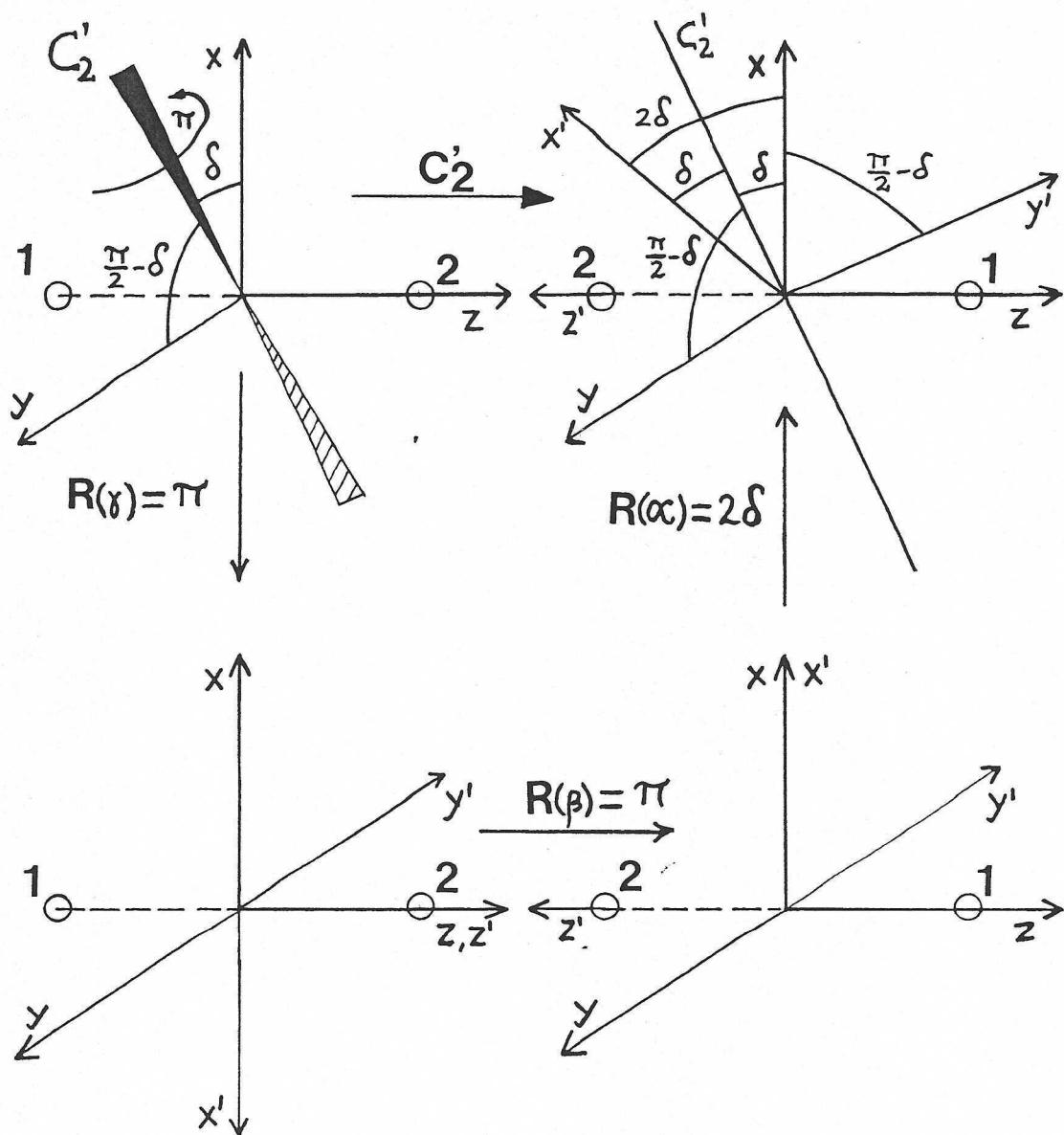


FIGURA 3.2.2.2. Descomposición del eje binario en rotaciones de Euler

3.2.2.2 TRANSFORMACIÓN DE ORBITALES EN BIESPINORES EN
EL GRUPO DOBLE $D_{\infty h}$

Se pueden convertir los orbitales atómicos o moleculares no-relativistas en espinores relativistas. Es necesario primero transformar los orbitales en espinorbitales, añadiéndoles las funciones de spin α y β . Despues es necesario combinar los espinorbitales para obtener la base en la que las representaciones matriciales tomen la forma dada en la tabla 3.2.2.VI. Esta base será la de los espinores buscados.

Las funciones de spin α y β se pueden identificar con las componentes grandes de los biespinores $s+(\frac{1}{2})$ y $-s(-\frac{1}{2})$ respectivamente. Tomadas con estas fases constituyen una base de la representación irreducible $E_{\frac{1}{2}g}$ (tabla 3.2.2.VII). Si se identifican con las componentes inferiores de los biespinores $p-(\frac{1}{2})$ y $-p-(-\frac{1}{2})$ tomadas con estas fases, constituyen una base de la representación irreducible $E_{\frac{1}{2}u}$.

La transformación de las bases de las representaciones de tipo A en bases de las del grupo doble es muy sencilla. No hay más que multiplicar la función (que designaremos con el mismo símbolo que la representación de la cual es base) por las funciones de spin y elegir la fase adecuada. Las tablas 3.2.2.IX y 3.2.2.X muestran cómo hacerlo según que se quieran obtener espinores superiores o inferiores.

Para transformar la base de una representación doble del grupo simple en bases de espinores del grupo doble, hay que efectuar el producto directo de la primera con $E_{\frac{1}{2}g}$ si se quieren obtener bases de espinores superiores o con $E_{\frac{1}{2}u}$ si se quieren obtener bases de espinores inferiores. Si los elementos de la base de la representación irreducible $E_{|m|,p}$ son $E^1_{|m|,p}$ y $E^2_{|m|,p}$, los elementos de la base obtenida al

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

hacer el producto directo serán $E^1_{|m|, p \cdot \alpha}$, $E^1_{|m|, p \cdot \beta}$, $E^2_{|m|, p \cdot \alpha}$ y $E^2_{|m|, p \cdot \beta}$. En la tabla 3.2.2.XI se dan las matrices resultantes de efectuar el producto directo, referidas a esta base. El producto directo se descompone en las representaciones irreducibles $E_{|m|+\frac{1}{2}, p \cdot p'}$ y $E_{|m|-\frac{1}{2}, p \cdot p''}$. Las bases para estas últimas, con fases coherentes con las matrices de la tabla 3.2.2.VI, se dan en la tabla 3.2.2.XII.

TABLA 3.2.2.IX. Espinores superiores a partir de orbitales

BASE DE ESPINORES

ORBITAL	REPRES.	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2
A_{1g}	$E_{\frac{1}{2}g}$	$A_{1g} \cdot \alpha$	$A_{1g} \cdot \beta$
A_{1u}	$E_{\frac{1}{2}u}$	$A_{1u} \cdot \alpha$	$A_{1u} \cdot \beta$
A_{2g}	$E_{\frac{1}{2}g}$	$A_{2g} \cdot \alpha$	$-A_{2g} \cdot \beta$
A_{2u}	$E_{\frac{1}{2}u}$	$A_{2u} \cdot \alpha$	$-A_{2u} \cdot \beta$

TABLA 3.2.2.X. Espinores inferiores a partir de orbitales

ORBITAL	REPRES.	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2
A_{1g}	$E_{\frac{1}{2}u}$	$A_{1g} \cdot \alpha$	$A_{1g} \cdot \beta$
A_{1u}	$E_{\frac{1}{2}g}$	$A_{1u} \cdot \alpha$	$A_{1u} \cdot \beta$
A_{2g}	$E_{\frac{1}{2}u}$	$A_{2g} \cdot \alpha$	$-A_{2g} \cdot \beta$
A_{2u}	$E_{\frac{1}{2}g}$	$A_{2u} \cdot \alpha$	$-A_{2u} \cdot \beta$

La Simetría de los Biespinores Relativistas

TABLA 3.2.2.XI. Producto directo de matrices de representaciones $E_{|m|, p}$ y $E_{\frac{1}{2}, p'}$

OPERACION	MATRIZ
I	$I(4 \times 4)$
C_∞^ϕ	$\begin{bmatrix} \exp(-i(m + \frac{1}{2})\phi) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-i(m - \frac{1}{2})\phi) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \exp(i(m - \frac{1}{2})\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \exp(i(m + \frac{1}{2})\phi) \end{bmatrix}$
C_2'	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \exp(i(m + \frac{1}{2})(\pi - 2\delta)) \\ 0 & 0 & -\exp(i(m - \frac{1}{2})(\pi - 2\delta)) & 0 \\ 0 & \exp(-i(m - \frac{1}{2})(\pi - 2\delta)) & 0 & 0 \\ -\exp(-i(m + \frac{1}{2})(\pi - 2\delta)) & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
i	$(p \cdot p') I(4 \times 4)$

TABLA 3.2.2.XII. Bases de espinores de $E_{|m| + \frac{1}{2}, p}$ y $E_{|m| - \frac{1}{2}, p}$
 $(p' = +p$ para los espinores grandes y $p' = -p$
para los espinores pequeños)

REPRESENTACION	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2	BASE
$E_{ m + \frac{1}{2}, p'}$	$E^1_{ m , p^\alpha}$	$E^2_{ m , p^\beta}$	
$E_{ m - \frac{1}{2}, p'}$	$E^1_{ m , p^\beta}$	$-E^2_{ m , p^\alpha}$	

3.2.2.3 APLICACION AL ION MOLECULAR H_2^+

Aplicamos los desarrollos anteriores al estudio de los biespinores relativistas del ion molecular H_2^+ . Para cada uno de los átomos de hidrógeno tomamos los orbitales atómicos 1s, 2s y 2p. En la tabla 3.2.2.XIII se dan los orbitales moleculares de simetría construidos a partir de los orbitales atómicos. La simetría de los orbitales s es A_{1g} , la de p_z es A_{2u} y los orbitales p_x y p_y son de simetría π_u . Finalmente, la tabla 3.2.2.XIV contiene los espinores moleculares construidos a partir de la tabla 3.2.2.XIII.

TABLA 3.2.2.XIII. Orbitales moleculares de simetría

REPRES.	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2
A_{1g}	$\Phi_1 = 1s(1) + 1s(2)$	
	$\Phi_2 = 2s(1) + 2s(2)$	
	$\Phi_6 = 2p_z(1) - 2p_z(2)$	
A_{2u}	$\Phi_3 = 1s(1) - 1s(2)$	
	$\Phi_4 = 2s(1) - 2s(2)$	
	$\Phi_5 = 2p_z(1) + 2p_z(2)$	
E_{1g}	$\Phi_7 = -2p_+(1) + 2p_+(2)$	$\Phi_8 = -2p_-(1) + 2p_-(2)$
E_{1u}	$\Phi_9 = -2p_+(1) - 2p_+(2)$	$\Phi_{10} = 2p_-(1) + 2p_-(2)$

La Simetría de los Biespinores Relativistas

TABLA 3.2.2.XIV. Espinores moleculares

ESPINOR/REPRES.	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2
-----------------	------------	------------

Superior $E_{\frac{1}{2}g}$	$\begin{bmatrix} c_1.\Phi_1+c_2.\Phi_2+c_6.\Phi_6 \\ -c_7.\Phi_7 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -c_7.\Phi_8 \\ -\{c_1.\Phi_1+c_2.\Phi_2+c_6.\Phi_6\} \end{bmatrix}$
Superior $E_{\frac{1}{2}u}$	$\begin{bmatrix} c_3.\Phi_3+c_4.\Phi_4+c_5.\Phi_5 \\ -c_9.\Phi_9 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -c_9.\Phi_{10} \\ c_3.\Phi_3+c_4.\Phi_4+c_5.\Phi_5 \end{bmatrix}$
Superior $E_{3/2g}$	$\begin{bmatrix} \Phi_7 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ -\Phi_8 \end{bmatrix}$
Superior $E_{3/2u}$	$\begin{bmatrix} \Phi_9 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ -\Phi_{10} \end{bmatrix}$
Inferior $E_{\frac{1}{2}g}$	$\begin{bmatrix} c'3.\Phi_3+c'4.\Phi_4+c'5.\Phi_5 \\ -c'9.\Phi_9 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -c'9.\Phi_{10} \\ c'3.\Phi_3+c'4.\Phi_4+c'5.\Phi_5 \end{bmatrix}$
Inferior $E_{\frac{1}{2}u}$	$\begin{bmatrix} c'1.\Phi_1+c'2.\Phi_2+c'6.\Phi_6 \\ -c'7.\Phi_7 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -c'7.\Phi_8 \\ -\{c'1.\Phi_1+c'2.\Phi_2+c'6.\Phi_6\} \end{bmatrix}$
Inferior $E_{3/2g}$	$\begin{bmatrix} \Phi_9 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ -\Phi_{10} \end{bmatrix}$
Inferior $E_{3/2u}$	$\begin{bmatrix} \Phi_7 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ -\Phi_8 \end{bmatrix}$

Es muy interesante observar que un mismo par de espinores sirve a la vez de base para las componentes grandes de una representación de una paridad determinada y para las componentes pequeñas de la representación de la paridad opuesta. También es importante observar que un biespinor cuyo espinor superior esté formado por orbitales moleculares "enlazantes" tendrá, en consecuencia, el espinor inferior formado por orbitales moleculares "antienlazantes" y viceversa. Todo esto es sencillamente consecuencia de la definición de la operación de paridad actuando sobre funciones vectoriales.

**3.2.2.4 MOLÉCULAS DIATÓMICAS HOMONUCLEARES X_2
($X = B, C, N, O, F, Ne$)**

En el límite no-relativista, esto es, cuando se da un valor suficientemente grande a la velocidad de la luz, se anulan las componentes pequeñas de los biespinores relativistas y se convierten en mezcla de los espinorbitales atómicos no-relativistas. Por tanto, estos últimos se pueden utilizar para calcular las primeras correcciones relativistas a la energía de Schrödinger, tales como el aumento de masa con la velocidad, la interacción spin-órbita y el término de Darwin. Estas correcciones son de orden uno en $1/c^2$ y son las únicas que consideraremos en lo que sigue. Las funciones atómicas que utilizaremos serán solamente los espinores superiores de los biespinores relativistas. El cálculo que sigue entra pues, en el marco de la teoría de perturbaciones.

Para sistemas con simetría lineal, los estados electrónicos pueden clasificarse de acuerdo con el número cuántico que es representada la proyección del momento angular total sobre el eje molecular. Esto facilita la identificación de los estados electrónicos descritos en el esquema relativista con los estados no-relativistas. Para uno de tales sistemas, la interacción spin-órbita, que es la que normalmente produce el desdoblamiento energético respecto a los estados no-relativistas, tiene la forma más simple :

$$V_{SO} = A \cdot |L_z| \cdot S_z = A \cdot \Omega \cdot \Sigma \quad [3.2.2.4.1]$$

de modo que, si el estado fundamental molecular es de simetría singulete-sigma, esta interacción es nula. Esto ocurre en muchas moléculas, y en tal caso, el efecto que

adquiere importancia es el acoplamiento del movimiento electrónico con el de rotación de la molécula, es decir, el acoplamiento de L y S con el momento angular nuclear (N). Este acoplamiento puede presentar diferentes formas según la intensidad de los distintos acoplamientos (L-N, S-N, J-N) dando lugar a los diversos tipos de acoplamientos de Hund (Herzberg, 1950, pág 129). No lo consideraremos en lo que sigue y nos referiremos solamente al movimiento electrónico.

3.2.2.4.1 EL HAMILTONIANO MOLECULAR

Utilizaremos los espines grandes $2s^+$, $2p^-$ y $2p^+$, tomando como partes radiales las de los orbitales no-relativistas, de modo que la parte radial de $2p^-$ y la de $2p^+$ serán iguales. El espacio de $2s^+$ es el mismo que el de $2s\alpha$ y $2s\beta$, mientras que el espacio de $2p^-$ y $2p^+$ es el mismo que el subtendido por $2p_0^\alpha$, $2p_0^\beta$, $2p_+^\alpha$, $2p_+^\alpha$, $2p_-^\alpha$ y $2p_-^\beta$. El hamiltoniano atómico que da las correcciones hasta el primer orden de $1/c^2$ es :

$$h = p^2/2m - p^4/8m^3 + eA^0 + (e/4m^2r) \cdot (dA^0/dr) \cdot \sigma \cdot L - (e/8m^2) \text{div}E \quad [3.2.2.4.1.1]$$

siendo A^0 el potencial nuclear. Supondremos un modelo de núcleo puntual, de modo que :

$$- e \cdot \text{div}E = 4\pi Z\alpha \delta^3(r) \quad [3.2.2.4.1.2]$$

y

$$p^2/2m \approx \epsilon_0 - eV + \Theta(1/m^2) \quad [3.2.2.4.1.3]$$

siendo ϵ_0 la energía no-relativista.

La Simetría de los Biespinores Relativistas

Si se calcula p^4 como $(p^2)^2$:

$$p^4/8m^3 = [\epsilon_0 - eA^0]^2/2m = \epsilon_0^2/2m + (eA^0)^2/2m - \epsilon_0 eA^0/m$$

[3.2.2.4.1.4]

el hamiltoniano atómico queda en la forma :

$$\begin{aligned} h = & p^2/2m - Z\alpha/r - \epsilon_0^2/2m - (Z\alpha)^2/2mr^2 - \epsilon_0 Z\alpha/mr \\ & + (Z\alpha/4m^2 r^3) \cdot \sigma \cdot L + \pi Z\alpha \delta^3(r)/2m^2 \end{aligned}$$

[3.2.2.4.1.5]

y el hamiltoniano molecular de los átomos 1 y 2 será :

$$\begin{aligned} H = & \{ T + V - p^4/8m^3 \}_{1,2} + (Z\alpha/4m^2) \cdot \sigma \cdot (L_1/r_1^3 + L_2/r_2^3) + \\ & + \pi Z\alpha \{ \delta^3(r_1) + \delta^3(r_2) \}/2m^2 \end{aligned}$$

[3.2.2.4.1.6]

Las integrales que aparecen asociadas a la energía molecular con el hamiltoniano anterior se pueden calcular con las expresiones (supuesto que las partes radiales de x^i y x^j sean iguales) :

$$\langle x^i(1) | p^2/2m + v_1 | x^j(1) \rangle = \epsilon_{nl}^0 \cdot \delta_{ij}$$

[3.2.2.4.1.7]

$$\text{siendo : } \epsilon_{nl}^0 = -mZe^2\alpha^2/2n^2$$

[3.2.2.4.1.8]

$$\langle x^i(1) | v_2 | x^j(1) \rangle = \delta_{ij} \cdot v_{12}(n)$$

[3.2.2.4.1.9]

$$\langle x^i(1) | -p^4/8m^3 | x^j(1) \rangle = - \delta_{li,lj} \cdot \delta_{mi,mj} \cdot [Z(e\alpha)^4 m/2n^3] \times (1/(l+\frac{1}{2}) - 3/4n)$$

[3.2.2.4.1.10]

$$\begin{aligned} \langle x^i(1) | (Z\alpha/4m^2) \cdot \sigma \cdot (L_1/r_1^3) | x^j(1) \rangle &= [Z(e\alpha)^4 m/8] \times \\ &\times (1/(n^3 \cdot l \cdot (l+\frac{1}{2}) \cdot (l+1))) \cdot \langle x^i(1) | \sigma \cdot L_1 | x^j(1) \rangle \end{aligned}$$

[3.2.2.4.1.11]

$$Z\alpha\pi/2m^2 \langle x^i(1) | \delta^3(r_1) | x^j(1) \rangle = \delta_{li,0} \cdot \delta_{lj,0} \cdot [Z(e\alpha)^4 m/2(n_i \cdot n_j)]^{3/2}$$

[3.2.2.4.1.12]

mientras que tomaremos como nulas las integrales :

$$ze\alpha\pi/2m^2 \cdot \langle x^i(1) | \delta^3(r_2) | x^j(1) \rangle = 0 \quad [3.2.2.4.1.13]$$

$$\langle x^i(1) | (ze\alpha/4m^2) \cdot \sigma \cdot (L_2/r_2^3) | x^j(1) \rangle = 0 \quad [3.2.2.4.1.14]$$

Para las integrales de la forma $\langle x^i(1) | I | x^j(2) \rangle$ suponemos válido el desarrollo :

$$| x^j(2) \rangle = \sum_k \langle x^k(1) | x^j(2) \rangle \cdot | x^k(1) \rangle \quad [3.2.2.4.1.15]$$

con lo que tendremos :

$$\langle x^i(1) | I | x^j(2) \rangle = \sum_k \langle x^i(1) | I | x^k(1) \rangle \langle x^k(1) | x^j(2) \rangle \quad [3.2.2.4.1.16]$$

excepto para el término de Darwin que se puede calcular según la expresión :

$$\langle x^i(1) | \delta^3(r_1) | x^j(2) \rangle = \{ x^i(1) x^j(2) \} (r=r_1) \quad [3.2.2.4.1.17]$$

Si las funciones radiales de x^i y x^j no son iguales, habrá que calcular las integrales necesarias.

El elemento matricial de $\sigma \cdot L$ se puede calcular con la expresión :

$$\sigma \cdot L = 2 \cdot L \cdot S = j^2 - l^2 - s^2 = 2 \cdot l_z \cdot s_z + (l_+ \cdot s_- + l_- \cdot s_+) \quad [3.2.2.4.1.18]$$

siendo la primera igualdad útil al trabajar con espinores relativistas y la segunda cuando se utilizan espinorbitales no-relativistas.

La Simetría de los Biespinores Relativistas

3.2.2.4.2 MATRICES DE LOS EFECTOS RELATIVISTAS

Los elementos de matriz de recubrimiento, necesarios para el cálculo de las integrales de dos centros, se dan a continuación para los orbitales no-relativistas (solamente la mitad de la tabla) :

S	ATOMO 1				ATOMO 2			
	p_0	p_+	p_-	s	p_0	p_+	p_-	s
A								
T	p_0	1	0	0	0	$S\sigma(<0)$	0	$0 S''\sigma(>0)$
O	p_+	0	1	0	0	0	$S\pi(>0)$	0
M	p_-	0	0	1	0	0	0	$S\pi$
O	s	0	0	0	1	$-S''\sigma$	0	$0 S'\sigma(>0)$
1								

en que el símbolo σ o π indica si se trata de un recubrimiento a lo largo del eje molecular o de un recubrimiento entre funciones perpendiculares a dicho eje.

Para las funciones de spin α y β la matriz de recubrimiento es :

S	$\alpha(1)$	$\beta(1)$	$\alpha(2)$	$\beta(2)$
$\alpha(1)$	1	0	1	0
$\beta(1)$	0	1	0	1

La matriz de recubrimiento calculada tomando como funciones los espinores atómicos se puede obtener fácilmente a partir de las dos tablas anteriores si se expresan los

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

espinores como combinación de espinorbitales, resultando :

S	$p+(3/2)_{(1)}$	$p+(1/2)_{(1)}$	$p-(1/2)_{(1)}$	$s+(1/2)_{(1)}$
$p+(3/2)_{(1)}$	1	0	0	0
$p+(1/2)_{(1)}$	0	1	0	0
$p-(1/2)_{(1)}$	0	0	1	0
$s+(1/2)_{(1)}$	0	0	0	1

S	$p+(3/2)_{(2)}$	$p+(1/2)_{(2)}$	$p-(1/2)_{(2)}$	$s+(1/2)_{(2)}$
$p+(3/2)_{(1)}$	$s\pi$	0	0	0
$p+(1/2)_{(1)}$	0	$(2s\sigma + s\pi)/3$	$\sqrt{2}(s\sigma - s\pi)/3$	$\sqrt{(2/3)}s''\sigma$
$p-(1/2)_{(1)}$	0	$\sqrt{2}(s\sigma - s\pi)/3$	$(s\sigma + 2s\pi)/3$	$\sqrt{(1/3)}s''\sigma$
$s+(1/2)_{(1)}$	0	$-\sqrt{(2/3)}s''\sigma$	$-\sqrt{(1/3)}s''\sigma$	$s'\sigma$

La matriz de energía no-relativista ($T+V$) corregida con el aumento de masa con la velocidad es, en la base de los espinores relativistas (se dan solamente los elementos de matriz utilizando el primer elemento de la base ya que el conjunto de elementos 1 y el de elementos 2 se mezclan idénticamente) :

$T+V+p^4/8m^3$	$p+(3/2)_{(1)}$	$p+(1/2)_{(1)}$	$p-(1/2)_{(1)}$	$s+(1/2)_{(1)}$
$p+(3/2)_{(1)}$	ϵ	0	0	0
$p+(1/2)_{(1)}$	0	ϵ	0	0
$p-(1/2)_{(1)}$	0	0	ϵ	0
$s+(1/2)_{(1)}$	0	0	0	ϵ'

La Simetría de los Biespinores Relativistas

$T + V + p^4/8m^3$	$p+(3/2)_{(2)}$	$p+(1/2)_{(2)}$	$p-(1/2)_{(2)}$	$s+(1/2)_{(2)}$
$p+(3/2)_{(1)}$	$\epsilon \cdot S\pi$	0	0	0
$p+(1/2)_{(1)}$	0	$\epsilon \cdot (2S\sigma + S\pi)/3$	$\epsilon \cdot \sqrt{2}(S\sigma - S\pi)/3$	$\epsilon \cdot \sqrt{(2/3)}S''\sigma$
$p-(1/2)_{(1)}$	0	$\epsilon \cdot \sqrt{2}(S\sigma - S\pi)/3$	$\epsilon \cdot (S\sigma + 2S\pi)/3$	$\epsilon \cdot \sqrt{(1/3)}S''\sigma$
$s+(1/2)_{(1)}$	0	$-\epsilon' \cdot \sqrt{(2/3)}S''\sigma$	$-\epsilon' \cdot \sqrt{(1/3)}S''\sigma$	$\epsilon' \cdot S'\sigma$

siendo $\epsilon = \epsilon^0 + v_{12} - \langle p^4/2m \rangle$, mientras que la matriz de la interacción spin-órbita + término de Darwin en la misma base tiene la forma :

$v_{SO} + \text{Darwin}$	$p+(3/2)_{(1)}$	$p+(1/2)_{(1)}$	$p-(1/2)_{(1)}$	$s+(1/2)_{(1)}$
$p+(3/2)_{(1)}$	$\Gamma/2$	0	0	0
$p+(1/2)_{(1)}$	0	$\Gamma/2$	0	0
$p-(1/2)_{(1)}$	0	0	$-\Gamma$	0
$s+(1/2)_{(1)}$	0	0	0	D

$v_{SO} + \text{Darwin}$	$p+(3/2)_{(2)}$	$p+(1/2)_{(2)}$	$p-(1/2)_{(2)}$	$s+(1/2)_{(2)}$
$p+(3/2)_{(1)}$	$\Gamma \cdot S\pi$	0	0	0
$p+(1/2)_{(1)}$	0	$\Gamma \cdot (2S\sigma + S\pi)/3$	$-\Gamma \cdot \sqrt{2}(S\sigma - S\pi)/6$	$\sqrt{(2/3)}D''$
$p-(1/2)_{(1)}$	0	$-\Gamma \cdot \sqrt{2}(S\sigma - S\pi)/6$	$-2\Gamma \cdot (S\sigma + 2S\pi)/3$	$\sqrt{(1/3)}D''$
$s+(1/2)_{(1)}$	0	$-\sqrt{(2/3)}D''$	$-\sqrt{(1/3)}D''$	D'

estando el parámetro $\Gamma > 0$ asociado a la interacción spin-órbita y el parámetro D asociado al término de Darwin.

Si se utilizan los espinores moleculares definidos por:

$$1|j, j_z\rangle(g) = (1|j, j_z\rangle(1) + 1|j, j_z\rangle(2))/\sqrt{2} \quad [3.2.2.4.2.1]$$

$$1|j, j_z\rangle(u) = (1|j, j_z\rangle(1) - 1|j, j_z\rangle(2))/\sqrt{2}$$

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

que constituyen una base no ortonormal, la matriz del hamiltoniano queda escrita en forma de bloques para los espinores g y los espinores u :

H	$p^+(3/2)_{(s)}$	$p^+(1/2)_{(s)}$
---	------------------	------------------

$p^+(3/2)_{(s)}$	$(\epsilon + \Gamma) \cdot (1 + p \cdot S\pi) - \Gamma/2$	0
$p^+(1/2)_{(s)}$	0	$(\epsilon + \Gamma) \cdot (1 + p \cdot (2S\sigma + S\pi)/3) - \Gamma/2$
$p^-(1/2)_{(s)}$	0	$(\epsilon - \Gamma/2) \cdot p \cdot \sqrt{2(S\sigma - S\pi)/3}$
$s^+(1/2)_{(s)}$	0	$-(\epsilon' \cdot S''\sigma + D'') \cdot p \cdot \sqrt{(2/3)}$

H	$p^-(1/2)_{(s)}$	$s^+(1/2)_{(s)}$
---	------------------	------------------

$p^+(3/2)_{(s)}$	0	0
$p^+(1/2)_{(s)}$	$(\epsilon - \Gamma/2) \cdot p \cdot \sqrt{2(S\sigma - S\pi)/3}$	$(\epsilon \cdot S''\sigma + D'') \cdot p \cdot \sqrt{(2/3)}$
$p^-(1/2)_{(s)}$	$(\epsilon - 2\Gamma) \cdot (1 + p \cdot (S\sigma + 2S\pi)/3) + \Gamma$	$(\epsilon \cdot S''\sigma + D'') \cdot p \cdot \sqrt{(1/3)}$
$s^+(1/2)_{(s)}$	$-(\epsilon' \cdot S''\sigma + D'') \cdot p \cdot \sqrt{(1/3)}$	$\epsilon' \cdot (1 + p \cdot S'\sigma) + D + p \cdot D'$

con $p = +1$ si $s = g$ y $p = -1$ si $s = u$.

Los dos biespinores moleculares construidos con los espinores atómicos $p^+(3/2)$ no se combinan con los otros espinores moleculares, debido a que su componente z del momento angular total vale $3/2$, mientras que las de los restantes toman el valor $1/2$ y por tanto, pueden combinarse entre sí. La diagonalización de la matriz anterior (teniendo en cuenta la matriz de recubrimiento), permitiría obtener los espinores moleculares y sus energías. Es interesante observar a partir de la matriz anterior que como los elementos de matriz de la interacción spin-órbita no son proporcionales a los correspondientes elementos de matriz del recubrimiento, se produce un desdoblamiento de los dos orbitales moleculares de tipo π enlazantes y lo mismo ocurre con los π antienlazantes. En otros términos podemos decir

La Simetría de los Biespinores Relativistas

que la componente z del momento angular orbital con valor igual a 1 (orbitales π) se acopla con la componente z del momento angular de spin de valor $\frac{1}{2}$ (funciones de spin α y β) de forma "paralela" para dar un estado con componente del momento angular total de valor $3/2$ y de forma "antiparalela" para dar otro estado con el valor correspondientes igual a $1/2$. Además, la forma de la matriz del hamiltoniano se entiende perfectamente en términos clásicos, si observamos la transformación de orbitales (escribimos solamente los enlazantes) en espinores, dada en la tabla siguiente :

ORBITALES ATOMICOS	ORBITAL MOLECULAR	ESPINOR MOLECULAR
2s	A_{1g} ("sigma s")	$E_{1/2g}$
$2p_0$	A_{1g} ("sigma z")	$E_{1/2g}$
$2p_+, 2p_-$	E_{1g} ("pi")	$E_{1/2g}, E_{3/2g}$

de modo que hay una simetría de tipo $E_{3/2g}$ que no interacciona con los otros espinores y tres simetrías de tipo $E_{1/2g}$ que interaccionan entre ellas y dejan la matriz bloqueada en una submatriz de 1×1 y otra de 3×3 . También se puede ver que la descripción relativista permite la mezcla de los orbitales "sigma" con los orbitales "pi" por ser ahora de la misma especie de simetría.

3.2.3 EL GRUPO DOBLE D_{3h}

A diferencia de otros grupos en los que solamente hay una representación doble adicional (en C_{2v} , D_2 , C_s) o bien hay infinitas (en D_∞ , $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$), en el grupo sencillo D_{3h} hay cuatro representaciones simples y dos de dobles y en el grupo doble hay tres representaciones dobles adicionales. Además, las especies de simetría de este grupo se resuelven en las especies de los grupos de menor simetría C_{3v} , C_s y C_{2v} , por lo que es posible realizar la transformación de los biespinores de este grupo en los de los otros tres.

El análisis se efectúa de forma separada para los espinores superiores e inferiores. Los espinores superiores y los biespinores se comportan de la misma forma y las funciones de spin α y β pueden identificarse con las componentes grandes de los biespinores s^+ o con todo el biespinor s^+ . Para los espinores inferiores, las funciones de spin α y β son las componentes pequeñas de p^- .

3.2.3.1 MATRICES UNITARIAS DE LAS REPRESENTACIONES IRREDUCIBLES DEL GRUPO SENCILLO

La conversión de los orbitales atómicos o moleculares de simetría del grupo simple en biespinores relativistas puede hacerse a partir de las matrices de las operaciones de simetría en cada una de las representaciones irreducibles. Estas matrices pueden obtenerse descomponiendo cada una de las operaciones del grupo en rotaciones de Euler, tal como se indica en la tabla 3.2.3.1.I y utilizando la fórmula

La Simetría de los Biespinores Relativistas

general para los elementos de las matrices de rotación
(Rose, 1957, pág 52) :

$$D^j_{m', m}(\alpha, \beta, \Gamma) = e^{(-im'\alpha)} \cdot d^j_{m', m}(\beta) \cdot e^{(-im\Gamma)}$$

[3.2.3.1.1]

$$d^j_{m', m}(\beta) = [(j+m)! \cdot (j-m)! \cdot (j+m')! \cdot (j-m')!]^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\times \sum_{\mu} \left\{ \frac{((-1)^{\mu})}{(j-m'-\mu)! \cdot (j+m-\mu)! \cdot (\mu+m'-m)! \cdot \mu!} \right\} \times$$

$$\times (\cos(\beta/2))^{2j+m-m'-2\mu} \cdot (-\sin(\beta/2))^{m'-m+2\mu}$$

[3.2.3.1.2]

en que la suma es respecto a todos los valores enteros de μ que hacen que ninguno de los factoriales sea negativo.

Para las representaciones simples las matrices son los mismos caracteres de la representación. Para las representaciones dobles las matrices se han obtenido utilizando como base la de los orbitales atómicos y moleculares de simetría habituales. No obstante, es preferible utilizar otra base en la que la matriz de la operación S_3 sea diagonal en ambas representaciones, lo cual puede conseguirse mediante una transformación unitaria. Esto se hace así porque los cuatro valores diagonales son distintos y permiten entonces identificar cada uno de los orbitales de simetría por su carácter en la operación S_3 . Las matrices así obtenidas son las que se dan en la tabla 3.2.3.1.II. Los orbitales de esta base de simetría pueden obtenerse mediante los operadores de proyección y transferencia.

TABLA 3.2.3.1.I. Descomposición de las operaciones de simetría en rotaciones de Euler de ángulos α , β y Γ

OPERACION	ANGULO Γ	ANGULO β	ANGULO α	INVERSION
E	0	0	0	N
C_3	$2\pi/3$	0	0	N
C_3^{-1}	$-2\pi/3$	0	0	N
σ_v	0	π	0	S
σ'_v	$-2\pi/3$	π	$2\pi/3$	S
σ''_v	$2\pi/3$	π	$-2\pi/3$	S
σ_h	π	0	0	S
S_3	$-\pi/3$	0	0	S
S_3^{-1}	$\pi/3$	0	0	S
C'_2	$\pi/2$	π	$-\pi/2$	N
C''_2	$-\pi/6$	π	$\pi/6$	N
C'''_2	$-5\pi/6$	π	$5\pi/6$	N

La Simetría de los Biespinores Relativistas

TABLA 3.2.3.1.II. Representación matricial de las operaciones de simetría de las representaciones dobles en la base que diagonaliza S_3 . $w = \exp(i\pi/3)$

OPERACION	REPRES. E'	REPRES. E''
I	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
S_3	$\begin{bmatrix} -w^* & 0 \\ 0 & -w \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} w^* & 0 \\ 0 & w \end{bmatrix}$
S_3^{-1}	$\begin{bmatrix} -w & 0 \\ 0 & -w^* \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} w & 0 \\ 0 & w^* \end{bmatrix}$
C_3	$\begin{bmatrix} -w^* & 0 \\ 0 & -w \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -w^* & 0 \\ 0 & -w \end{bmatrix}$
C_3^{-1}	$\begin{bmatrix} -w & 0 \\ 0 & -w^* \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -w & 0 \\ 0 & -w^* \end{bmatrix}$
σ_h	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$
σ_v	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$

TABLA 3.2.3.1.II. (Cont.)

σ'_{v}	$\begin{bmatrix} 0 & -w \\ -w^* & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -w \\ -w^* & 0 \end{bmatrix}$
σ''_{v}	$\begin{bmatrix} 0 & -w^* \\ -w & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -w^* \\ -w & 0 \end{bmatrix}$
c'_2	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$
c''_2	$\begin{bmatrix} 0 & -w \\ -w^* & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & w \\ w^* & 0 \end{bmatrix}$
c'''_2	$\begin{bmatrix} 0 & -w^* \\ -w & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & w^* \\ w & 0 \end{bmatrix}$

3.2.3.2 MATRICES UNITARIAS DE LAS REPRESENTACIONES IRREDUCIBLES DEL GRUPO DOBLE. BASES

El grupo doble tiene doce operaciones de simetría adicionales (las operaciones duplicadas del grupo simple, cuyos caracteres son idénticos a los de las operaciones no duplicadas) y tres representaciones dobles más, ($E_{1/2}$, $E_{3/2}$ y $E_{5/2}$). Para obtener las matrices de las nuevas representaciones puede hacerse de la misma forma que en el grupo sencillo, pero utilizando espines atómicos en vez de orbitales. Para concretar la base se pueden tomar las dos funciones de spin $\alpha = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ y $\beta = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ sobre cada uno de los tres átomos en los vértices del triángulo, construir la matriz de la operación S_3 , diagonalizarla y obtener sus vectores propios. Estos vectores son los que tomamos como

La Simetría de los Biespinores Relativistas

bases de las tres representaciones irreducibles, tal como se indica en la tabla 3.2.3.2.III. Las correspondientes matrices para todas las operaciones (no duplicadas) de las tres representaciones se dan en la tabla 3.2.3.2.IV. Para las operaciones duplicadas todos los elementos están afectados por un cambio de signo. A partir de esta última tabla se pueden obtener los espinores atómicos o moleculares si se utilizan los operadores de proyección y transferencia. Así se han obtenido las tablas 3.2.3.2.V y 3.2.3.2.VI.

TABLA 3.2.3.2.III. Bases para las tres representaciones dobles adicionales del grupo doble. $w = \exp(i\pi/3)$

REPRESENTACION	BASE	
	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2
$E_{1/2}$	$\alpha(1)+\alpha(2)+\alpha(3)$	$\beta(1)+\beta(2)+\beta(3)$
$E_{3/2}$	$\beta(1)-w\beta(2)-w^*\beta(3)$	$-\{\alpha(1)-w^*\alpha(2)-w\alpha(3)\}$
$E_{5/2}$	$\beta(1)-w^*\beta(2)-w\beta(3)$	$\alpha(1)-w\alpha(2)-w^*\alpha(3)$

TABLA 3.2.3.2.IV. Matrices unitarias de las operaciones de simetría no duplicadas. $v = \exp(i\pi/6)$, $w = \exp(i\pi/3)$

OPERACION	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$	$E_{5/2}$
I	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
S_3	$\begin{bmatrix} v & 0 \\ 0 & v^* \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -v & 0 \\ 0 & -v^* \end{bmatrix}$

TABLA 3.2.3.2.IV. (Cont.)

s_3^{-1}	$\begin{bmatrix} v^* & 0 \\ 0 & v \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -v^* & 0 \\ 0 & -v \end{bmatrix}$
c_3	$\begin{bmatrix} w^* & 0 \\ 0 & w \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} w^* & 0 \\ 0 & w \end{bmatrix}$
c_3^{-1}	$\begin{bmatrix} w & 0 \\ 0 & w^* \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} w & 0 \\ 0 & w^* \end{bmatrix}$
σ_h	$\begin{bmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix}$
σ_v	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$
$\sigma' v$	$\begin{bmatrix} 0 & w \\ -w^* & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -w \\ w^* & 0 \end{bmatrix}$
$\sigma'' v$	$\begin{bmatrix} 0 & w^* \\ -w & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -w^* \\ w & 0 \end{bmatrix}$
c'_2	$\begin{bmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{bmatrix}$
c'''_2	$\begin{bmatrix} 0 & -v^* \\ v & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -v^* \\ v & 0 \end{bmatrix}$
c''''_2	$\begin{bmatrix} 0 & v \\ -v^* & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & v \\ -v^* & 0 \end{bmatrix}$

La Simetría de los Biespinores Relativistas

TABLA 3.2.3.2.V. Espinores atómicos para el átomo central
 $\sigma = \pm 1$ para $j = 1 \pm \frac{1}{2}$

REPRES.	BASE para 1 par		BASE para 1 impar	
	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2
$E_{1/2}$	$1 j,1/2\rangle$	$\sigma.1 j,-1/2\rangle$	$1 j,-5/2\rangle$	$-\sigma.1 j,5/2\rangle$
$E_{3/2}$	$1 j,3/2\rangle$	$-\sigma.1 j,-3/2\rangle$	$1 j,-3/2\rangle$	$\sigma.1 j,3/2\rangle$
$E_{5/2}$	$1 j,-5/2\rangle$	$\sigma.1 j,5/2\rangle$	$1 j,1/2\rangle$	$-\sigma.1 j,-1/2\rangle$

TABLA 3.2.3.2.VI. Espinores moleculares de simetría construidos con espinores p^- y p^+ . $w = \exp(i\pi/3)$

REPRES.	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2
$E_{1/2}$	$p_-(-1/2)[1,-w^*, -w]$	$p_-(1/2)[1,-w, -w^*]$
	$p_+(-1/2)[1,-w^*, -w]$	$-p_+(1/2)[1,-w, -w^*]$
	$p_+(3/2)[1,-w, -w^*]$	$-p_+(-3/2)[1,-w^*, -w]$
$E_{3/2}$	$p_-(1/2)[1,-w^*, -w]$	$-p_-(-1/2)[1,-w, -w^*]$
	$p_+(1/2)[1,-w^*, -w]$	$p_+(-1/2)[1,-w, -w^*]$
	$p_+(-3/2)[1,1,1]$	$p_+(3/2)[1,1,1]$
$E_{5/2}$	$p_-(1/2)[1,1,1]$	$p_-(-1/2)[1,1,1]$
	$p_+(1/2)[1,1,1]$	$-p_+(-1/2)[1,1,1]$
	$p_+(-3/2)[1,-w, -w^*]$	$-p_+(3/2)[1,-w^*, -w]$

La interpretación de la tabla 3.2.3.2.6 se hace teniendo en cuenta que, por ejemplo, el término $p_{-}(-1/2)[1, -w^*, -w]$ de la misma equivale al desarrollo siguiente :

$$p_{-}(-1/2)_1 - w^* \cdot p_{-}(-1/2)_2 - w \cdot p_{-}(-1/2)_3$$

donde el subíndice especifica el átomo en el que se centra la función.

3.2.3.3 CONSTRUCCIÓN DE LAS BASES DEL GRUPO D_{3h} DOBLE A PARTIR DE LAS DEL GRUPO SIMPLE

Las bases de las representaciones del grupo doble pueden obtenerse asociando a los orbitales que constituyen bases para las representaciones irreducibles del grupo simple las funciones de spin. A partir del producto directo de las bases de orbitales y de funciones de spin, se pueden elegir las combinaciones adecuadas que sean coherentes con la tabla 3.2.3.2.IV.

En la tabla 3.2.3.3.VII se dan los productos directos de las representaciones del grupo simple con las propias del grupo doble. Para construir los espinores superiores las funciones de spin α y β constituyen una base de $E_{1/2}$. Las funciones α y β son los vectores columna $(1, 0)$ y $(0, 1)$ respectivamente.

La conversión de bases de representaciones de tipo A en bases del grupo doble es muy simple. Solamente es necesario, para cada operación de simetría, multiplicar el carácter de la representación por la matriz correspondiente de $E_{1/2}$ y tener en cuenta un posible cambio en las fases de las funciones del producto directo, a fin de que las matrices coincidan con las de la tabla 3.2.3.2.IV. Los resultados se

La Simetría de los Biespinores Relativistas

dan en la tabla 3.2.3.3.VIII. Los elementos de la base se simbolizan idénticamente a la representación irreducible.

Para las representaciones de tipo E, el producto directo con $E_{1/2}$ se descompone en suma directa de dos representaciones del grupo doble (tabla 3.2.3.3.VII). Las matrices obtenidas en el producto directo pueden ponerse en forma de bloques y la identificación de las bases se hace fácilmente. Los resultados obtenidos con E y E' , se dan en la tabla 3.2.3.3.IX. Los elementos 1 y 2 de la base de las representaciones E del grupo simple se simbolizan con E_- y E_+ , respectivamente.

Para construir los espinores inferiores el procedimiento es totalmente análogo, excepto en que las funciones de spin son en este caso base de la representación $E_{5/2}$ (tabla 3.2.3.2.V). Los resultados se dan en la tabla 3.2.3.3.X.

Resulta interesante fijarse en la mezcla de la simetría espacial con la de spin para formar la simetría total espacio-spin. Así, por ejemplo, un espinor grande construido en la forma siguiente :

$$\text{Espinor} = a \cdot (A'_1 \cdot \alpha) + b \cdot (A'_2 \cdot \alpha) + c \cdot (E'')_+ \cdot \beta$$

que es un espinor primero de la representación irreducible $E_{1/2}$, no tiene definida la simetría de espacio ni la de spin por separado, sino únicamente la simetría total del grupo doble.

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 3.2.3.3.VII. Producto directo de las representaciones del grupo simple D_{3h} con las del grupo doble

	A'_1	A'_2	A''_1	A''_2	E'	E''
$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{5/2}$	$E_{5/2}$	$E_{3/2} + E_{5/2}$	$E_{1/2} + E_{3/2}$
$E_{3/2}$	$E_{3/2}$	$E_{3/2}$	$E_{3/2}$	$E_{3/2}$	$E_{1/2} + E_{5/2}$	$E_{1/2} + E_{5/2}$
$E_{5/2}$	$E_{5/2}$	$E_{5/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2} + E_{3/2}$	$E_{3/2} + E_{5/2}$

TABLA 3.2.3.3.VIII. Transformación de los orbitales de simetría A en bases de espinores grandes

REP. A	REP. DOBLE	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2
A'_1	$E_{1/2}$	$A'_1 \cdot \alpha$	$A'_1 \cdot \beta$
A'_2	$E_{1/2}$	$A'_2 \cdot \alpha$	$-A'_2 \cdot \beta$
A''_1	$E_{5/2}$	$A''_1 \cdot \alpha$	$A''_1 \cdot \beta$
A''_2	$E_{5/2}$	$A''_2 \cdot \alpha$	$-A''_2 \cdot \beta$

TABLA 3.2.3.3.IX. Transformación de los orbitales de simetría E en bases de espinores grandes

REP. E	REP. DOBLE	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2
E'	$E_{3/2}$	$E'_{-} \cdot \beta$	$-E'_{+} \cdot \alpha$
E'	$E_{5/2}$	$E'_{+} \cdot \beta$	$E'_{-} \cdot \alpha$
E''	$E_{1/2}$	$E''_{+} \cdot \beta$	$-E''_{-} \cdot \alpha$
E''	$E_{3/2}$	$E''_{+} \cdot \alpha$	$E''_{-} \cdot \beta$

La Simetría de los Biespinores Relativistas

TABLA 3.2.3.3.X. Transformación de los orbitales en bases de espinores pequeños

		BASE	
REP. E	REP. DOBLE	ELEMENTO 1	ELEMENTO 2
$A' 1$	$E_{5/2}$	$A' 1 \cdot \alpha$	$A' 1 \cdot \beta$
$A' 2$	$E_{5/2}$	$A' 2 \cdot \alpha$	$-A' 2 \cdot \beta$
$A'' 1$	$E_{1/2}$	$A'' 1 \cdot \alpha$	$A'' 1 \cdot \beta$
$A'' 2$	$E_{1/2}$	$A'' 2 \cdot \alpha$	$-A'' 2 \cdot \beta$
E'	$E_{3/2}$	$E'_+ \cdot \alpha$	$-E'_- \cdot \beta$
E'	$E_{1/2}$	$E'_+ \cdot \beta$	$E'_- \cdot \alpha$
E''	$E_{3/2}$	$E''_- \cdot \beta$	$E''_+ \cdot \alpha$
E''	$E_{5/2}$	$E''_+ \cdot \beta$	$-E''_- \cdot \alpha$

**3.2.3.4 OBTENCIÓN DE LOS ORBITALES MOLECULARES POR
DIAGONALIZACIÓN DEL HAMILTONIANO**

Como método alternativo para la obtención de los biespinores de simetría se puede efectuar una diagonalización del hamiltoniano. Para ilustrar el proceso, realizaremos el cálculo para la molécula AH_3 con dos electrones y trabajaremos con aproximaciones del tipo CNDO. Los biespinores serán $s+$ para los átomos periféricos y $p-$ para el átomo central.

Trataremos el estado electrónico como una capa cerrada, ocupando los dos orbitales que forman la base de una misma representación doble. Estos orbitales tendrán la forma :

$$\Theta_1 = c_1 \cdot \phi_1 + c_2 \cdot \phi_2 + c_3 \cdot \phi_3 + c_4 \cdot \phi'_4 \quad [3.2.3.4.1]$$

$$\Theta_2 = c'_1 \cdot \phi'_1 + c'_2 \cdot \phi'_2 + c'_3 \cdot \phi'_3 + c'_4 \cdot \phi_4$$

en que ϕ y ϕ' simbolizan los elementos 1 y 2 de la base atómica :

$$\phi_i = s+(1/2)_i \quad i = 1, 2, 3 \quad [3.2.3.4.2]$$

$$\phi_4 = p-(1/2)_4 \quad [3.2.3.4.3]$$

La función de estado bielectrónica será :

$$\Omega = (1/\sqrt{2}) \cdot \det[\Theta_1, \Theta_2] \quad [3.2.3.4.4]$$

A partir de la expresión de la energía en función de los biespinores atómicos se obtiene la ecuación variacional, que en el esquema CNDO es :

$$(h_j - \sum_i v_{ij}) \cdot c_j + \sum_i \beta_{ji} \cdot s_{ji} \cdot c_i + \sum_k c_j \cdot c'_k \cdot c'^*_k \cdot \Gamma_{kj} = \sum_i \Theta_{ii} \cdot c_i \quad [3.2.3.4.5]$$

(en la suma respecto al índice i , éste no puede tomar el valor del índice j), siendo h_j el elemento de matriz diagonal del operador de Dirac, β_{ji} la integral de resonancia (elemento no diagonal del operador de Dirac), s_{ij} el recubrimiento, v_{ij} el elemento de matriz del potencial nuclear y Γ_{kj} la integral de repulsión entre el primer biespinor j y el segundo biespinor k (las integrales de intercambio son

La Simetría de los Biespinores Relativistas

nulas en la aproximación tomada) :

$$\Gamma_{kj} = (\phi_j \cdot \phi_j \mid \phi'_k \cdot \phi'_k) \quad [3.2.3.4.6]$$

La resolución de esta ecuación dará el primer biespinor para cada base. La ecuación variacional compleja complementaria dará el segundo biespinor de cada base. El procedimiento es formalmente análogo en ambos casos.

Muchas de las integrales anteriores son idénticas, debido a la equivalencia de los átomos periféricos. Así pues, hay solamente dos tipos de integral diagonal del operador de Dirac (w y w'), dos tipos de integral de resonancia (β y β'), dos tipos de integral de potencial nuclear (V y V') y cuatro tipos de integral de repulsión (Γ_1 , Γ_1' , Γ_4 y Γ_4'). La matriz del operador de Fock toma la forma simétrica con los elementos siguientes :

$$\begin{aligned} F_{11} &= h_1 - (V_{21} + V_{31} + V_{41}) + c'_1 \cdot c'_1^* \cdot \Gamma_{11} + c'_2 \cdot c'_2^* \cdot \Gamma_{12} \\ &\quad + c'_3 \cdot c'_3^* \cdot \Gamma_{13} + c'_4 \cdot c'_4^* \cdot \Gamma_{14} \\ F_{22} &= h_2 - (V_{12} + V_{32} + V_{42}) + c'_1 \cdot c'_1^* \cdot \Gamma_{21} + c'_2 \cdot c'_2^* \cdot \Gamma_{22} \\ &\quad + c'_3 \cdot c'_3^* \cdot \Gamma_{23} + c'_4 \cdot c'_4^* \cdot \Gamma_{24} \\ F_{33} &= h_3 - (V_{13} + V_{23} + V_{43}) + c'_1 \cdot c'_1^* \cdot \Gamma_{31} + c'_2 \cdot c'_2^* \cdot \Gamma_{32} \\ &\quad + c'_3 \cdot c'_3^* \cdot \Gamma_{33} + c'_4 \cdot c'_4^* \cdot \Gamma_{34} \quad [3.2.3.4.7] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{44} &= h_4 - (V_{14} + V_{24} + V_{34}) + c'_1 \cdot c'_1^* \cdot \Gamma_{41} + c'_2 \cdot c'_2^* \cdot \Gamma_{42} \\ &\quad + c'_3 \cdot c'_3^* \cdot \Gamma_{43} + c'_4 \cdot c'_4^* \cdot \Gamma_{44} \end{aligned}$$

$$F_{ij} = \beta_{ij} \cdot S_{ij} \quad :: \quad ij = 12, 13, 14, 21, 23, 24, 31, 32, 34, 41, 42, 43$$

que se reduce a la forma :

$$F_{11} = w - (2V + V') + c'_1 \cdot c'_1^* \cdot \Gamma_1 + c'_2 \cdot c'_2^* \cdot \Gamma_1'$$

$$+ c'_3 \cdot c'_3^* \cdot \Gamma_1' + c'_4 \cdot c'_4^* \cdot \Gamma_4'$$

$$F_{22} = w - (2V + V') + c'_1 \cdot c'_1^* \cdot \Gamma_1' + c'_2 \cdot c'_2^* \cdot \Gamma_1$$

$$+ c'_3 \cdot c'_3^* \cdot \Gamma_1' + c'_4 \cdot c'_4^* \cdot \Gamma_4'$$

$$F_{33} = w - (2V + V') + c'_1 \cdot c'_1^* \cdot \Gamma_1' + c'_2 \cdot c'_2^* \cdot \Gamma_1'$$

$$+ c'_3 \cdot c'_3^* \cdot \Gamma_1 + c'_4 \cdot c'_4^* \cdot \Gamma_4$$

[3.2.3.4.8]

$$F_{44} = w' - (3V) + c'_1 \cdot c'_1^* \cdot \Gamma_4' + c'_2 \cdot c'_2^* \cdot \Gamma_4'$$

$$+ c'_3 \cdot c'_3^* \cdot \Gamma_4' + c'_4 \cdot c'_4^* \cdot \Gamma_4$$

$$F_{ij} = \beta \quad :: \quad ij = 12, 13, 21, 23, 31, 32$$

$$F_{ij} = \beta' \cdot S_{ij} \quad :: \quad ij = 14, 24, 34, 41, 42, 43$$

Además como en este grupo doble solamente hay representaciones dobles, es decir, hay sólo un espinor superior y un espinor inferior en la base de cada representación irreducible, la equivalencia de los átomos periféricos tiene como consecuencia que todos sus biespinores hayan de intervenir con igual peso en la combinación lineal :

$$c_1 \cdot c_1^* = c_2 \cdot c_2^* = c_3 \cdot c_3^* = \alpha$$

$$c_4 \cdot c_4^* = 1 - c_1 \cdot c_1^* - c_2 \cdot c_2^* - c_3 \cdot c_3^* = 1 - 3 \cdot \alpha$$

$$c'_1 \cdot c'_1^* = c'_2 \cdot c'_2^* = c'_3 \cdot c'_3^* = \alpha' \quad [3.2.3.4.9]$$

$$c'_4 \cdot c'_4^* = 1 - c'_1 \cdot c'_1^* - c'_2 \cdot c'_2^* - c'_3 \cdot c'_3^* = 1 - 3 \cdot \alpha'$$

La Simetría de los Biespinores Relativistas

por lo que todavía se puede obtener la forma más simple :

$$F_{11} = F_{22} = F_{33} =$$

$$w - (2V + V') + \alpha' \{ \Gamma_1 + 2.\Gamma_1' \} + (1-3.\alpha') . \Gamma_4'$$

$$F_{44} = w' - (3V) + 3.\alpha' . \Gamma_4' + (1-3.\alpha') . \Gamma_4$$

[3.2.3.4.10]

$$F_{ij} = \beta :: ij = 12, 13, 21, 23, 31, 32$$

$$F_{ij} = \beta' . S_{ij} :: ij = 14, 24, 34, 41, 42, 43$$

Si se define :

$$x' = w - (2V + V') + \alpha' \{ \Gamma_1 + 2.\Gamma_1' \} + (1-3.\alpha') . \Gamma_4'$$

$$x'' = w' - (3V) + 3.\alpha' . \Gamma_4' + (1-3.\alpha') . \Gamma_4$$

[3.2.3.4.11]

$$k = -i.\beta' . S_{14}/\beta$$

Para obtener los recubrimientos se pueden utilizar, por ejemplo, los biespinores de McLean (McLean, 1982) y entonces los valores y vectores propios pueden obtenerse a partir de la matriz secular :

$$\begin{bmatrix} (x' - \epsilon)/\beta & 1 & 1 & i.k \\ 1 & (x' - \epsilon)/\beta & 1 & (\sqrt{3} - i).k/2 \\ 1 & 1 & (x' - \epsilon)/\beta & -(\sqrt{3} + i).k/2 \\ -i.k & (\sqrt{3} + i).k/2 & -(\sqrt{3} - i).k/2 & (x'' - \epsilon)/\beta \end{bmatrix}$$

[3.2.3.4.12]

Si solamente se quieren obtener los orbitales de simetría, pueden tomarse iguales todos los elementos

diagonales y hacer el parámetro $k = 1$, con lo cual, el problema se reduce a la diagonalización de la matriz :

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 1 & -i \\ 1 & x & 1 & (\sqrt{3}+i)/2 \\ 1 & 1 & x & -(\sqrt{3}-i)/2 \\ i & (\sqrt{3}-i)/2 & -(\sqrt{3}+i)/2 & x \end{bmatrix} [3.2.3.4.13]$$

cuyos valores propios son :

$$x_1 = 1 ; x_2 = -2 ; x_3 = (1+\sqrt{13})/2 ; x_4 = (1-\sqrt{13})/2$$

[3.2.3.4.14]

con los respectivos vectores propios :

$$v_1 = 1 \cdot \phi_1 - w^* \cdot \phi_2 - w \cdot \phi_3 \quad \text{con } w = \exp(i\pi/3)$$

[3.2.3.4.15]

que es el biespinor de simetría $E_{3/2}$ (Toivonen, 1977),

$$v_2 = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3$$

[3.2.3.4.16]

que es el biespinor de simetría $E_{1/2}$, y :

$$v_3 = 1 \cdot \phi_1 - w \cdot \phi_2 - w^* \cdot \phi_3$$

[3.2.3.4.17]

$$v_4 = \phi'_4$$

que son biespinores de simetría $E_{5/2}$ de los átomos periféricos y del átomo central, que pueden combinarse entre sí. Estos biespinores y sus representaciones irreducibles pueden verse en H.T. Toivonen y P. Pyykkö (Toivonen, 1977).

Conviene aclarar no obstante, que aunque así podemos obtener una base de biespinores de simetría para cada representación irreducible, el concepto de primer o segundo

biespinor de la base es totalmente carente de significado a menos que se refiera a una representación matricial concreta de las operaciones de simetría : v_1 , v_2 y v_3 son los primeros biespinores moleculares y los otros tres biespinores que obtendríamos con la ecuación secular complementaria (o más fácilmente cambiando los coeficientes de combinación por los complejos conjugados y los biespinores atómicos ϕ por los ϕ') serían los segundos biespinores moleculares. Esta elección es totalmente válida. Pero con estas bases las representaciones matriciales de las operaciones de simetría no coinciden con las de la tabla 3.2.3.2.IV. Si se quieren tener las mismas matrices habrá que cambiar las bases : v_1 debería tomarse con signo cambiado como segundo biespinor, v_2 dejarse tal cual y v_3 tomarse como segundo biespinor, al igual que v_4 (tabla 3.2.3.2.V). Los restantes biespinores serían los que completarían cada una de las bases y posiblemente, algunos de ellos deberían cambiarse de signo, dependiendo de la fase de que están afectados.

Es preferible tomar siempre bases coherentes con una representación matricial fija (por ejemplo, la de la tabla 3.2.3.2.IV) ya que así siempre la mezcla de espinores se hará (dentro de la misma representación irreducible, por supuesto) entre primeros espinores para formar el primer espino y entre segundos espinores para formar el segundo espino, lo que en algunos casos como el resuelto permite separar el problema en una ecuación para los primeros biespinores y otra ecuación para los segundos. El procedimiento es correcto siempre que se separen adecuadamente los espinores que se pueden combinar : obsérvese que al construir los biespinores de simetría se han combinado los espinores $s+(1/2)$ de los átomos periféricos con el espino $p_{-}(-1/2)$ del átomo central. Si se hubiese tomado en lugar de este último el espino $p_{-}(1/2)$, no se hubiese podido combinar con el de simetría de los átomos periféricos y, en consecuencia, al haber separado incorrectamente los

espinores atómicos, los espinores moleculares de simetría no contendrían al átomo central o a los átomos periféricos, con lo cual, el sistema molecular estaría muy mal representado en un cálculo de energías. Para evitar esto podría haberse dejado mezclar todos los espinores, es decir, construir los espinores moleculares en la forma :

$$\Theta_1 = c_1 \cdot \phi_1 + c_2 \cdot \phi_2 + c_3 \cdot \phi_3 + c_4 \cdot \phi_4 + c'_5 \cdot \phi'_1 + c'_6 \cdot \phi'_2 + \\ + c'_7 \cdot \phi'_3 + c'_8 \cdot \phi'_4$$

[3.2.3.4.18]

$$\Theta_2 = c'_1 \cdot \phi_1 + c'_2 \cdot \phi_2 + c'_3 \cdot \phi_3 + c'_4 \cdot \phi_4 + c'_5 \cdot \phi'_1 + c'_6 \cdot \phi'_2 + \\ + c'_7 \cdot \phi'_3 + c'_8 \cdot \phi'_4$$

pero en tal caso, no hay separación de espinores hasta que se ha resuelto el problema. Parece pues, mucho más simple referir siempre las bases a una única representación matricial de las operaciones de simetría.

3.2.3.5 ESTADOS ELECTRÓNICOS DE MOLÉCULAS D_{3h} CON DOS ELECTRONES

En términos clásicos podemos referirnos a la multiplicidad de un estado, pero en el marco relativista la descripción del estado debe hacerse de otra forma. La relación entre ambas formas de referirse a los estados electrónicos es bastante simple en sistemas con dos electrones, como el ion molecular H_3^+ de simetría D_{3h} ($\circ C_{3v}$), la molécula H_2 ($D_{\infty h}$) o el ion HeH^+ ($C_{\infty v}$).

3.2.3.5.1 EL SISTEMA H_3^+

Supondremos que la simetría molecular es D_{3h} , de modo que si consideramos los orbitales 1s de los átomos de hidrógeno, tendremos los siguientes biespinores moleculares y simetrías :

SIMETRIA ELEMENTO 1

ELEMENTO 2

$$E_{1/2} [1s(1)+1s(2)+1s(3)].\alpha \quad [1s(1)+1s(2)+1s(3)].\beta$$

$$E_{3/2} [1s(1)-w.1s(2)-w^*.1s(3)].\beta - [1s(1)-w^*.1s(2)-w.1s(3)].\alpha$$

$$E_{5/2} [1s(1)-w^*.1s(2)-w.1s(3)].\beta \quad [1s(1)-w.1s(2)-w^*.1s(3)].\alpha$$

La primera simetría procede de los orbitales moleculares de simetría A'_1 , mientras que las otras dos provienen de los orbitales moleculares degenerados de simetría E' . La interacción spin-órbita no produce el desdoblamiento energético de estos dos orbitales moleculares ya que dicha interacción es nula en los orbitales s, a diferencia de lo que ocurriría si se hubiesen utilizado orbitales de tipo p. El estado fundamental es una capa cerrada de simetría A'_1 tanto en el marco clásico como en el relativista.

Para los estados simplemente excitados se tienen ocho microestados que se pueden agrupar en un triplete E' (seis microestados) y un singulete E' (dos microestados) si se utiliza la descripción no-relativista. En la descripción relativista los ocho microestados se agrupan en representaciones A''_1 (una), A''_2 (una), E' (dos) y E'' (una). Si se construyen los determinantes de los microestados utilizando los biespinores relativistas es fácil comprobar que no son funciones propias del cuadrado del momento angular de spin total. Esto se debe a que el operador de spin total no deja

invariante el espacio de los microestados construidos colocando un electrón en un orbital $E_{1/2}$ y otro en un orbital $E_{3/2}$, sino que lo mezcla con el espacio de los microestados construidos colocando un electrón en un orbital $E_{1/2}$ y otro en un orbital $E_{5/2}$. Solamente es el operador del cuadrado del momento angular total (espacio + spin) el que deja invariantes cada uno de los mencionados espacios). Unicamente mezclando los dos espacios se puede obtener un estado con una multiplicidad determinada, lo que es equivalente a construir los estados clásicos mezclando los estados relativistas. Si se construyen los cuatro microestados que se originan colocando un electrón en un orbital $E_{1/2}$ y otro en un orbital $E_{3/2}$:

OCUPACION DE LOS BIESPINORES DE :

MICROESTADO	$E_{1/2}$		$E_{3/2}$	
	ELEM. 1	ELEM. 2	ELEM. 1	ELEM. 2
M1	1	0	1	0
M2	1	0	0	1
M3	0	1	1	0
M4	0	1	0	1

se obtiene con el estado M1 y el operador S^2 , por ejemplo :

$$S^2 \cdot M1 = M1 + M'2$$

en que $M'2$ es el microestado análogo a M2, pero con el segundo biespinor de $E_{3/2}$ substituido por el segundo de $E_{5/2}$. Con lo dicho anteriormente, esto es perfectamente comprensible, ya que estos dos últimos biespinores son los

La Simetría de los Biespinores Relativistas

que por combinación permiten construir los dos espinorbitales α de la representación E' utilizada en los cálculos no-relativistas y que permiten construir estados que diagonalizan S^2 .

3.2.3.5.2 DESCENSO EN SIMETRÍA : EL SISTEMA H_2

Los biespinores moleculares del grupo doble $D_{\infty h}$ se pueden obtener también a partir de los del grupo D_{3h} sin más que llevar el átomo de un vértice sobre el de un vértice contiguo (y renormalizando la combinación, teniendo en cuenta que $w+w^* = 1$). Tomaremos los que son coherentes con las matrices unitarias de las operaciones de simetría, definidos al hablar del grupo doble $D_{\infty h}$. Estos biespinores son :

SIMETRÍA ELEMENTO 1

ELEMENTO 2

$E_{1/2g}$	$[1s(1)+1s(2)].\alpha$	$[1s(1)+1s(2)].\beta$
$E_{1/2u}$	$[1s(1)-1s(2)].\alpha$	$-[1s(1)-1s(2)].\beta$

El estado fundamental con dos electrones en $E_{1/2g}$ es un singulete A_{1g} , mientras que los estados simplemente excitados son un triplete y un singulete A_{1u} , utilizando la descripción clásica. Con la descripción relativista el estado fundamental es A_{1g} , mientras que los estados excitados son de simetría A_{1u} (uno), A_{2u} (uno) y E_{1u} (uno). Así pues, las componentes del triplete A_{1u} se separan en un estado de A_{2u} (con la componente axial del momento angular total nula) i dos estados de E_{1u} (con la componente axial del momento angular total ± 1). De todas formas, esta separación es más formal que otra cosa, ya que, como se ve, los

biespinores moleculares son esencialmente los espinorbitales de simetría clásicos, a los que, por supuesto, se les ha añadido las componentes pequeñas. No es de esperar que se produzca un desdoblamiento del triplete debido al operador de Dirac ni a la interacción electrostática de Coulomb. El desdoblamiento se podría producir debido a una interacción magnética entre espines electrónicos, por ejemplo, que haría que la energía de los estados con $j_z = \pm 1$ (spins paralelos) fuese diferente de la del estado con $j_z = 0$ (spins anti-paralelos).

3.2.4 EL GRUPO DOBLE C_{2v}

Este grupo de simetría es intermedio entre el $D_{\infty h}$ y el D_{3h} y se relaciona con el primero abriendo el ángulo de enlace hasta 0 ó π radianes y con el segundo haciendo tomar a dicho ángulo el valor de $\pi/3$ radianes.

El grupo doble (Rosén, 1978) solamente tiene una representación irreducible adicional, a la que se reducen las infinitas representaciones del grupo $D_{\infty h}$ y las tres del grupo D_{3h} . Las especies de simetría y caracteres del grupo se dan en la tabla 3.2.4.I. Expresando las operaciones en términos de rotaciones de Euler se puede obtener las matrices unitarias correspondientes. Las bases de simetría para la representación del grupo doble son las dadas en la tabla 3.2.4.II, y las matrices asociadas se dan en la tabla 3.2.4.III.

TABLA 3.2.4.I. Especies de simetría y caracteres del grupo C_{2v} (para las operaciones dobles los caracteres son los mismos en las representaciones del grupo simple y con signo cambiado en el grupo doble)

REPRES.	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
$E_{1\frac{1}{2}}$	2	0	0	0

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 3.2.4.II. Bases de simetría para la representación $E_{\frac{1}{2}}$
Los subíndices 1 y 2 se refieren a los átomos apicales

ELEMENTO	1	ELEMENTO	2
	$s \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_1 + s \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_2$		$s \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_1 + s \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_2$
	$s \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_1 - s \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_2$		$s \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_1 - s \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_2$

TABLA 3.2.4.III. Matrices unitarias de las operaciones del grupo C_{2v}

OPERACION	REPRESENTACION MATRICIAL
I	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
$C_2(z)$	$\begin{bmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix}$
$\sigma_v(xz)$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
$\sigma_v(yz)$	$\begin{bmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{bmatrix}$

La Simetría de los Biespinores Relativistas

Mediante los operadores de proyección y transferencia, se pueden obtener las bases de simetría coherentes con la tabla 3.2.4.III, construidas a partir de cualquier tipo de espinor atómico. Las expresiones generales son :

$$\text{elemento 1} = \frac{1}{2} \cdot \{ 1|j,m\rangle_1 + i \cdot \exp(-im\pi) \cdot 1|j,m\rangle_2 \} \quad [3.2.4.1]$$

$$\text{elemento 2} = (-1)^1 \cdot (-1)^{3j+m} \cdot \{ (1 - \exp(-2im\pi)) \cdot 1|j,-m\rangle_2 +$$

$$+ 2i \exp(-im\pi) \cdot 1|j,-m\rangle_1 \} / 4$$

en donde el subíndice se refiere al átomo apical al que pertenece el espinor, mientras que para el átomo situado en el origen de coordenadas se obtienen sin más que quitar los subíndices 1 y 2 en las anteriores. A partir de las expresiones [3.2.4.1], se obtienen las tablas 3.2.4.IV y 3.2.4.V (esta última se obtiene a partir de la Tabla 3.2.4.II, prescindiendo de los subíndices referidos a los átomos 1 y 2).

TABLA 3.2.4.IV. Bases de simetría de $E_{\frac{1}{2}}$. $w = i \cdot \exp(-im\pi)$, $v = (-1)^{3j+m+1}$

ESPINOR ATOMICO	ELEMENTO 1			ELEMENTO 2		
	$2m_z$	ATOMO 1	ATOMO 2	$2m_z$	ATOMO 1	ATOMO 2
s+	1	1	1	-1	1	1
	-1	1	-1	1	1	-1
p-	1	1	1	-1	-1	-1
	-1	1	-1	1	-1	1
p+	3	1	-1	-3	1	-1
	1	1	1	-1	1	1
	-1	1	-1	1	1	-1
	-3	1	1	3	1	1

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 3.2.4.IV. (Cont.)

d-	3	1	-1	-3	-1	1
	1	1	1	-1	-1	-1
	-1	1	-1	1	-1	1
	-3	1	1	3	-1	-1
d+	5	1	1	-5	1	1
	3	1	-1	-3	1	-1
	1	1	1	-1	1	1
	-1	1	-1	1	1	-1
	-3	1	1	3	1	1
	-5	1	-1	5	1	-1
f-	5	1	1	-5	-1	-1
	3	1	-1	-3	-1	1
	1	1	1	-1	-1	-1
	-1	1	-1	1	-1	1
	-3	1	1	3	-1	-1
	-5	1	-1	5	-1	1
f+	7	1	-1	-7	1	-1
	5	1	1	-5	1	1
	3	1	-1	-3	1	-1
	1	1	1	-1	1	1
	-1	1	-1	1	1	-1
	-3	1	1	3	1	1
	-5	1	-1	5	1	-1
	-7	1	1	7	1	1
		
$l j, m \rangle$	m	1	w	-m	v.w	$v.(1+w.w)/2$

TABLA 3.2.4.V. Bases de simetría para el átomo situado en el origen de coordenadas ($s = \pm 1$ para $j = l \pm \frac{1}{2}$)

ELEMENTO	1	ELEMENTO	2
$1 j, 1/2\rangle$		$s.1 j, -1/2\rangle$	
$1 j, -3/2\rangle$		$s.1 j, 3/2\rangle$	
$1 j, 5/2\rangle$		$s.1 j, -5/2\rangle$	
$1 j, -7/2\rangle$		$s.1 j, 7/2\rangle$	
...		...	

3.2.4.1 TRANSFORMACIÓN DE ORBITALES EN ESPINORES

En la tabla 3.2.4.1.VI se dan algunos de los orbitales moleculares del grupo simple junto a la representación irreducible con la que se transforman. La transformación de estos orbitales en espinores moleculares es muy sencilla y se da en la tabla 3.2.4.1.VII. Las funciones de spin α y β se deben identificar con las componentes grandes de los biespinores $s+(\frac{1}{2})$ y $s+(-\frac{1}{2})$ o con las componentes pequeñas de los biespinores $p-(\frac{1}{2})$ y $-p-(-\frac{1}{2})$.

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 3.2.4.1.VI. Orbitales moleculares del grupo simple

REPRESENTACION	ATOMICO	ORBITAL
		MOLECULAR
A ₁	s	s(1) + s(2)
A ₁	p _z	p _z (1) + p _z (2)
A ₁	p _y	p _y (1) - p _y (2)
A ₂	p _x	p _x (1) - p _x (2)
B ₁	p _x	p _x (1) + p _x (2)
B ₂	s	s(1) - s(2)
B ₂	p _z	p _z (1) - p _z (2)
B ₂	p _y	p _y (1) + p _y (2)
...

TABLA 3.2.4.1.VII. Espinores moleculares grandes construidos
a partir de los orbitales moleculares (para los
espinores cortos ha de cambiarse el signo del
elemento 2)

BASE	
ELEMENTO 1	ELEMENTO 2
A ₁ . α	A ₁ . β
A ₂ . α	-A ₂ . β
B ₁ . β	-B ₁ . α
B ₂ . β	B ₂ . α

La Simetría de los Biespinores Relativistas

3.2.4.2 LA SIMETRÍA DEL HAMILTONIANO RELATIVISTA

Como solamente hay una representación irreducible del grupo doble, todos los biespinores se transforman con ella y por tanto es imposible reducir a forma de bloques la matriz del hamiltoniano (o del operador de Fock o de cualquier operador de simetría A_1).

3.2.4.3 LA MOLÉCULA DE AGUA

El estudio no-relativista de esta molécula puede hacerse utilizando los espinorbitales 1s para los átomos de hidrógeno y 1s, 2s y 2p para el de oxígeno. El estudio relativista se hace utilizando la base equivalente a la anterior, conteniendo los biespinores 1s+, 2s+, 2p- y 2p+. Los orbitales moleculares , así como sus especies de simetría dentro del grupo simple y del grupo doble de dan a continuación :

ORBITAL MOLECULAR	REPR. SIMPLE	REPR. DOBLE
1a ₁	A ₁	E _{1/2}
2a ₁	A ₁	E _{1/2}
1b ₂	B ₂	E _{1/2}
1b ₁	B ₁	E _{1/2}
3a ₁	A ₁	E _{1/2}
2b ₂	B ₂	E _{1/2}

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Por tanto, los orbitales moleculares que en la descripción no-relativista no se podían mezclar, pueden hacerlo en la relativista. Así sucede por ejemplo con el único orbital de simetría B_1 ($1b_1$). Evidentemente no pueden mezclarse elementos 1 con elementos 2, al igual que tampoco pueden hacerlo los espinorbitales α con los espinorbitales β .

Debido a la existencia de una sola representación irreducible del grupo doble, no hay ningún desdoblamiento adicional en la descripción relativista debido a la interacción spin-órbita. Se produce únicamente un desplazamiento energético de todos los orbitales, debido a los efectos relativistas.

3.3 GRUPOS DE SIMETRIA REDUCIDA

Las funciones que describen el estado de un electrón en un átomo (biespinores atómicos) son funciones vectoriales. El carácter vectorial aparece como consecuencia del spin electrónico, que se introduce en la teoría no-relativista mediante las funciones de spin α y β , pero en principio es un efecto relativista, aunque el grupo de transformaciones de Galileo admite también representaciones espinoriales (Lévy-Leblond, 1967). Como hemos visto en los casos anteriores, los orbitales no-relativistas pueden ser transformados en espinores o biespinores. Para ello los convertimos en espinorbitales, añadiendo a la función espacial las funciones de spin y después los combinamos entre sí para obtener finalmente los biespinores. Cada orbital genera dos espinorbitales y por esto lo habitual es que las representaciones del grupo doble tengan bases de dimensión par. Esto es lo que sucede en la mayor parte de los casos. Los grupos de elevada simetría como los vistos anteriormente, o bien poseen representaciones del grupo doble de dimensión dos o bien como en el caso de los grupos O , O_h y T_d , las representaciones pueden ser de dimensión cuatro, o incluso superior, pero par, como en el grupo $D_{\infty h}$. En términos sencillos esto se debe a que siempre hay en estos grupos alguna operación de simetría que mezcla un espinorbital α con el correspondiente espinorbital β . En los casos en que la dimensión es dos, llamamos a los elementos de la base con los nombres de primer elemento y segundo elemento.

En los grupos que se analizan a continuación nos podemos encontrar con representaciones irreducibles del grupo doble que pueden ser de dimensión dos, pero separables o con representaciones de dimensión uno (en grupos de mayor simetría como D_3 , C_{3v} , D_5 o C_{5v} , también hay

representaciones de dimensión dos separables, pero coexistentes con otras no separables). En las representaciones separables, los dos elementos de la base se transforman siempre independientemente entre sí, es decir, no hay ninguna operación de simetría que los transforme entre sí. Sin embargo, para alguna de las operaciones, los dos elementos se comportan de manera diferente, lo que hace posible todavía caracterizarlos como elementos 1 y 2. En las representaciones de dimensión uno, los dos elementos que formarían la hipotética base de dimensión dos (son los dobletes de Kramers de las especies $B_{1/2}$ y $B_{3/2}$), además de no transformarse entre sí, se comportan exactamente igual en todas las operaciones de simetría, lo que los hace indistinguibles y por tanto, en lugar de tener una representación de dimensión dos, se tiene un par de representaciones idénticas de dimensión uno. Estas últimas siempre deben tomarse de dos en dos, de modo que una de ellas represente al elemento 1 y la otra al elemento 2 (o al spin α y al spin β). Algunos de los grupos de baja simetría en lo que ocurre lo anteriormente expuesto son :

GRUPO	REPRESENTACION	DIMENSION	
C_{3h}	$E_{1/2}, E_{3/2}, E_{5/2}$	2	todas separables
C_{2h}	$E_{1/2g}, E_{1/2u}$	2	todas separables
C_i	$B_{\frac{1}{2}g}, B_{\frac{1}{2}u}$	1	dobletes de Kramers
C_s, C_2	$E_{\frac{1}{2}}$	2	separable
C_3	$E_{\frac{1}{2}}, B_{3/2}$	2 1	separable dobletes de Kramers
C_1	$B_{\frac{1}{2}}$	1	dobletes de Kramers

La Simetría de los Biespinores Relativistas

3.3.1 EL GRUPO DOBLE C_2

La tabla de representaciones y caracteres del grupo es :

REPRESENTACION	I	$C_2(z)$	$R(I$ duplicada)
A	1	1	1
B	1	-1	1
$E_{\frac{1}{2}}$	2	0	-2 separable

Si se toman como base los espinores $|j, \text{abs}(m)\rangle$ y $|j, -\text{abs}(m)\rangle$ del átomo central, las matrices unitarias de las operaciones de simetría son :

$$I = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2 = \begin{bmatrix} \exp(-i \cdot \text{abs}(m) \cdot \pi) & 0 \\ 0 & \exp(i \cdot \text{abs}(m) \cdot \pi) \end{bmatrix}$$

Como se ha dicho anteriormente, no hay ninguna operación de simetría que los transforme entre sí. Sin embargo, pueden diferenciarse y ordenarse dentro de la base de acuerdo a la forma en que se transforman con el eje binario. Los espinores que se transforman con el eje binario con la fase i son $|j, m\rangle$ con $m = 3/2, 7/2, 11/2, \dots, -1/2, -5/2, -9/2, \dots$; los que se transforman con el eje binario con la fase $-i$ son $|j, m\rangle$ con $m = 1/2, 5/2, 9/2, \dots, -3/2, -7/2, -11/2, \dots$

Como los dos elementos no se mezclan, carece de importancia la fase relativa entre ambos, ya que todos los elementos de matriz no diagonales son nulos.

3.3.2 EL GRUPO DOBLE C_S

La tabla de representaciones y caracteres del grupo es la siguiente :

REPRESENTACION	I	$\sigma(xy)$	R(I duplicada)
A'	1	1	1
A''	1	-1	1
E _½	2	0	-2 separable

Si se toman como base los espinores $|j, \text{abs}(m)\rangle$ y $|j, -\text{abs}(m)\rangle$ del átomo central, las matrices unitarias de las operaciones de simetría son :

$$I = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2 = \begin{bmatrix} (-1)^l \cdot \exp(-i \cdot \text{abs}(m) \cdot \pi) & 0 \\ 0 & (-1)^l \cdot \exp(i \cdot \text{abs}(m) \cdot \pi) \end{bmatrix}$$

En este grupo ocurre exactamente lo mismo que en el anterior. Los espinores que se transforman con el plano de simetría con la fase i son $|j, m\rangle$ con $m = 3/2, 7/2, 11/2, \dots, -1/2, -5/2, -9/2, \dots$ si l es par y con $m = 1/2, 5/2, 9/2, \dots, -3/2, -7/2, -11/2, \dots$ si l es impar y con la relación inversa a la anterior entre espinores y momento angular orbital para los que se transforman con el eje binario con la fase $-i$.

La Simetria de los Biespinores Relativistas

3.3.3 EL GRUPO DOBLE C_3

En este grupo doble hay una representación de dimensión dos separable y otra de dimensión uno :

REPRESENTACION	I	$2C_3$
A	1	1
E	2	-1
$E_{\frac{1}{2}}$	2	1 separable
$B_{3/2}$	1	-1 dobletes de Kramers

En la misma base que para los anteriores grupos, las matrices unitarias para los ejes ternarios son :

$$C_3 = \begin{bmatrix} \exp(-2\pi i \text{abs}(m)/3) & 0 \\ 0 & \exp(2\pi i \text{abs}(m)/3) \end{bmatrix} \quad C_3^{-1} = \begin{bmatrix} \exp(2\pi i \text{abs}(m)/3) & 0 \\ 0 & \exp(-2\pi i \text{abs}(m)/3) \end{bmatrix}$$

En aquellos casos en que :

$$\text{abs}(m) = 1/2, 7/2, 13/2, \dots, 5/2, 11/2, 17/2, \dots$$

la representación doble queda separada en dos especies que se comportan diferentemente con las operaciones de simetría : los que cambian la fase con C_3 en $(1-i/3)/2$ y los que la cambian en $(1+i/3)/2$.

En cambio, si :

$$m = \pm 3/2, \pm 9/2, \pm 15/2, \dots$$

la representación doble da lugar a dos representaciones B3/2 idénticas, porque los dos espinores de la base cambian la fase en -1 con C_3 y no pueden ser diferenciados.

3.3.4 EL GRUPO DOBLE C_i

En este grupo sólo hay representaciones unidimensionales :

REPRESENTACION	I	i	R
A_g	1	1	1
A_u	1	-1	1
$B_{\frac{1}{2}g}$	1	1	-1
$B_{\frac{1}{2}u}$	1	-1	-1

Las matrices de I y de i son diagonales ambas : los elementos de la primera valen 1 y los de la segunda $(-1)^l$ de manera que los biespinores $|j, \pm \text{abs}(m)\rangle$ con l par pertenecen a $B_{\frac{1}{2}g}$ y los biespinores con l impar a $B_{\frac{1}{2}u}$. Para un l y un m dados es imposible diferenciar los dos espinores que difieren en el signo de m.

3.3.5 EL GRUPO DOBLE C_1

El grupo que contiene solamente la identidad como operación de simetría, tiene una representación irreducible unidimensional (A) para el grupo simple y otra adicional para el grupo doble, también unidimensional ($B_{\frac{1}{2}}$). Cualquier biespinor sirve como elemento base de la representación irreducible, al igual que sirve cualquier espinorbital. Por supuesto, hay que tomar dobletes de tales representaciones.

La Simetria de los Biespinores Relativistas

En consecuencia, si se toma un espinorbital α también habrá que tomar el β para poder representar correctamente los electrones como partículas vectoriales y si se toma un espinor atómico habrá que tomar también el que le corresponde con el valor opuesto de la componente z del momento angular total.

4. LOS ESPECTROS DE SCHRÖDINGER Y DE DIRAC

Es importante conocer la relación que hay entre el espectro clásico del hamiltoniano de Schrödinger y el espectro relativista del hamiltoniano de Dirac y saber cómo hay que manipular los estados clásicos para transformarlos en los estados relativistas y a la inversa. La discusión puede darnos alguna idea intuitiva sobre el significado de la transformación de Foldy-Wouthuysen que permite interpretar el espectro relativista a partir de modificaciones en el espectro clásico debidas a diferentes tipos de interacciones, también interpretadas éstas desde el punto de vista del electromagnetismo clásico.

El espectro discreto clásico del átomo de hidrógeno es bien conocido y no necesita más comentarios. Los estados no ligados del espectro continuo son estudiados en los problemas de dispersión. Aún cuando la interacción electrostática en átomos polielectrónicos mezcla los estados del espectro continuo con los del discreto, no es habitual que para la descripción de los estados ligados de los átomos polielectrónicos se considere esta posibilidad, debido especialmente a la dificultad de tratar con el espectro continuo. Por ello vale la pena recordar que al estudiar las funciones de onda del espectro continuo del átomo de hidrógeno se consideran solamente aquellas soluciones en que la parte radial es finita en el origen, es decir, las llamadas "funciones regulares de Coulomb". Sin embargo (Bethe, 1957, pág 110), existen otras funciones llamadas "funciones irregulares de Coulomb", que no aparecen en problemas físicos con potencias de Coulomb puros, ya que la función de onda debe ser finita en el origen, pero que sí aparecen en problemas físicos en los que intervienen potenciales centrales que se comportan a largas distancias como el potencial de Coulomb,

pero se desvian de él a distancias cortas, como ocurre en los fenómenos de la física nuclear. No aparecen en física atómica porque se trabaja con un potencial de Coulomb que se origina en el núcleo puntual del átomo.

Cuando se realiza la transformación de Foldy-Wouthuysen del hamiltoniano de Dirac, obtenemos para los estados de energía positiva un hamiltoniano transformado que consta del hamiltoniano de Schrödinger, al que se le añaden unos términos de corrección : interacción spin-órbita, corrección de la masa con la velocidad, término de Darwin, y otros. El operador del término de Darwin es una distribución delta de Dirac y la corrección de Darwin se explica, en términos clásicos, como debido al efecto de la fluctuación de la posición del electrón, que hace que este electrón esté sometido a un potencial de Coulomb algo difuminado o atenuado, como si se tratase de un núcleo no puntual.

Además, hay que recordar que las funciones relativistas n^s y n^p con $j = \frac{1}{2}$ son singulares en el origen para todos los valores de n , aunque la singularidad sea débil para átomos ligeros. Y también, que la ecuación de Dirac falla para $Z = 137$, debido precisamente a que se considera que el núcleo es puntual y es incorrecto tratar el potencial de Coulomb puro en relatividad.

Todo esto sugiere que el espectro de Dirac puede interpretarse a partir del de Schrödinger si se tienen en cuenta las funciones del espectro continuo, incluyendo las funciones irregulares de Coulomb de núcleos no puntuales.

4.1 PRINCIPIO DE AUFBAU ATÓMICO

En el esquema de acoplamiento Russell-Saunders, los estados electrónicos se caracterizan por los valores del

momento angular orbital L y del momento angular de spin S . Las diferencias de energía existentes entre los distintos estados correspondientes a una misma configuración son debidas a la interacción electrostática entre los electrones. La Ley de Hund nos permite conocer cuál de estos estados es el de menor energía : corresponde al estado de máximo valor de S y máximo valor de L para este S . Además, existe una débil interacción magnética entre los dos momentos angulares, conocida como interacción spin-órbita que da lugar al llamado desdoblamiento multiplete o estructura fina. Para los átomos ligeros, esta interacción es mucho menos intensa que la electrostática y por ello, aquélla se trata en los cálculos como una corrección a las energías de los estados. Los términos multiplete se clasifican por el valor del momento angular total del estado, J . La separación energética en la estructura fina del estado viene dada por la regla de los intervalos de Landé. Además, existe una regla sencilla que permite conocer cuál de los términos multiplete es el más estable si la configuración electrónica es tal que solamente existe una capa abierta : Si en esta capa abierta hay no más de la mitad del número máximo de electrones posibles en la capa, el término multiplete más estable corresponde al de $J = |L - S|$. En caso contrario, corresponde a $J = L + S$.

En los casos en que se utilice el acoplamiento jj , los estados se caracterizan por el valor del momento angular total. Sería de interés poder conocer, al menos cuando haya solamente una capa abierta, cuál será el estado de menor energía de una configuración dada. Para ello, podemos utilizar primeramente el principio de construcción de la estructura atómica relativista que se da a continuación y que indica cómo deben ocuparse los biespinores atómicos en el estado fundamental en el caso de que la configuración electrónica tenga una única capa abierta :

1. Ordenados los espinores atómicos en orden creciente de energías ($1s+(2), 2s+(2), 2p-(2), 2p+(4), 3s+(2), 3p-(2), \dots, 3p+(4), 4s+(2), 3d-(4), 3d+(6), \dots$) los ocuparemos de forma sucesiva con un sólo electrón empezando por el biespinor $1s+$.

2. Si hay biespinores degenerados en energía, los colocaremos de manera que el valor de la componente z del momento angular total sea la máxima posible.

La segunda regla, permite que la energía de interacción bielectrónica sea la mínima posible. Esto se justifica debido al hecho de que la interacción de intercambio entre un electrón en un biespinor caracterizado por los números cuánticos j y j_z y otro electrón en un biespinor caracterizado por los números cuánticos j y $-j_z$ es nula, y por tanto la interacción bielectrónica es máxima. Si en cambio, el segundo electrón no está colocado en el biespinor mencionado, entonces la interacción repulsiva es menor y además hay interacción de intercambio. Por tanto, aquellos estados como los de $J = 0$, que solamente pueden construirse con microestados en los que todos los pares de electrones estarán ocupando biespinores con componentes j_z y $-j_z$, serán estados de mayor contenido energético que los estados con valores de J mayores y que admiten microestados con otras ocupaciones que no sean éstas.

De estas dos reglas se deduce una regla sencilla para hallar el estado más estable para una configuración que tenga una sola capa abierta :

El estado más estable es el que corresponde al máximo valor posible del momento angular total J .

Además, esta regla del J máximo, permite la conexión correcta entre los estados fundamentales clásico y relativista. A continuación damos los diferentes estados fundamentales para diferentes configuraciones, tanto en el acoplamiento LS como en el jj, aplicando las reglas de S y L máximos y de J según la ocupación de la capa en el primer caso, y de J máximo en el segundo :

ACOPLAMIENTO LS		ACOPLAMIENTO jj	
CONFIGURACION	EST. FUND.	CONFIGURACION	EST. FUND.
s^1	$^2S_{1/2}$	s^{+1}	$1/2$
s^2	1S_0	s^{+2}	0
p^1	$^2P_{1/2}$	p^{-1}	$1/2$
p^2	3P_0	p^{-2}	0
p^3	$^4S_{3/2}$	$p^{-2}p^{+1}$	$3/2$
p^4	3P_2	$p^{-2}p^{+2}$	2
p^5	$^2P_{3/2}$	$p^{-2}p^{+3}$	$3/2$
p^6	1S_0	$p^{-2}p^{+4}$	0
d^1	$^2D_{3/2}$	d^{-1}	$3/2$

Los Espectros de Schrödinger y de Dirac

ACOPLAMIENTO LS		ACOPLAMIENTO jj	
$(2S+1), L$		J	
CONFIGURACION	EST. FUND.	CONFIGURACION	EST. FUND.
d^2	3F_2	d^{-2}	2
d^3	$^4F_{3/2}$	d^{-3}	$3/2$
d^4	5D_0	d^{-4}	0
d^5	$^6S_{5/2}$	$d^{-4}d^{+1}$	$5/2$
d^6	5D_4	$d^{-4}d^{+2}$	4
d^7	$^4F_{9/2}$	$d^{-4}d^{+3}$	$9/2$
d^8	3F_4	$d^{-4}d^{+4}$	4
d^9	$^2D_{5/2}$	$d^{-4}d^{+5}$	$5/2$
d^{10}	1S_0	$d^{-4}d^{+6}$	0

4.2 COMPARACIÓN DE LOS CÁLCULOS CLÁSICOS Y RELATIVISTAS

Los cálculos atómicos clásicos se realizan utilizando el esquema de acoplamiento LS o aproximación de Russell-Saunders. La función de onda de un estado cualquiera, puede caracterizarse por los valores de los números cuánticos correspondientes al momento angular orbital L y al valor del

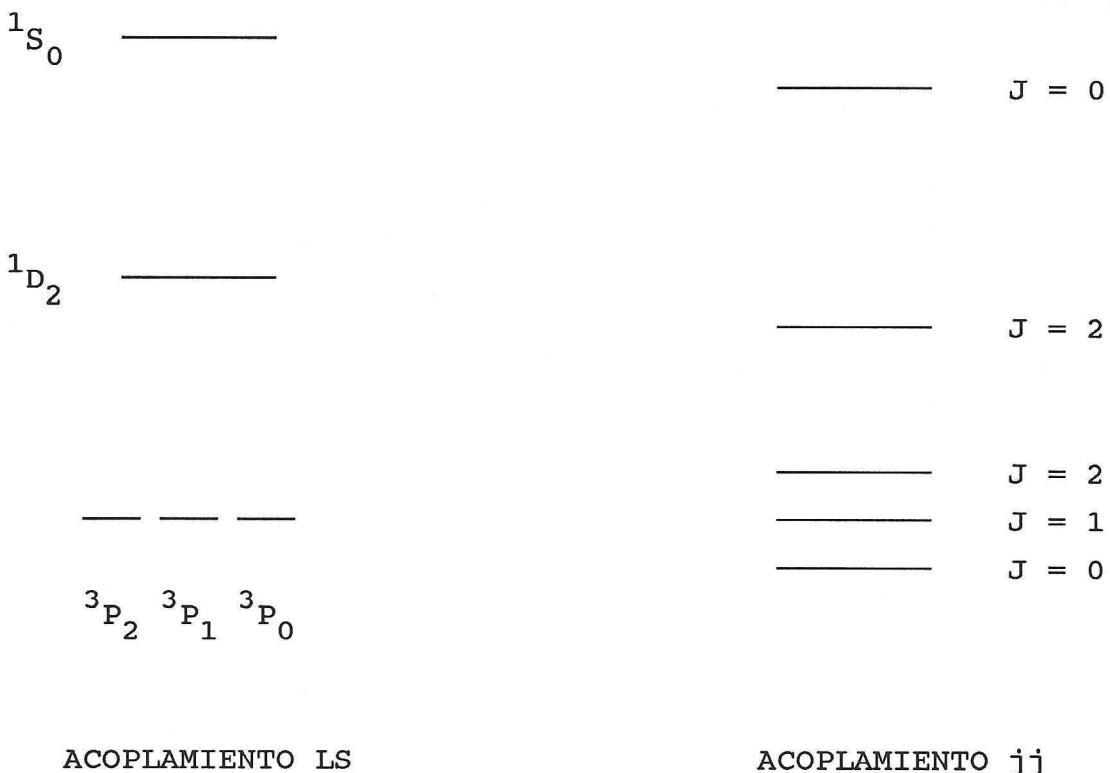
momento angular de spin S , así como por los valores de las respectivas componentes z . En cambio, los cálculos relativistas se realizan habitualmente utilizando el esquema de acoplamiento $j-j$ puro. Las funciones de onda relativista de un estado cualquiera puede caracterizarse por el valor del momento angular total J , así como por el valor de su componente z . En este esquema los números cuánticos L y S dejan de ser buenos números cuánticos para la caracterización del estado.

El primer esquema es adecuado para aquéllos casos en los que la interacción electrostática es mayor que la corrección relativista, como sucede en los átomos ligeros. El segundo esquema es adecuado cuando la interacción relativista (principalmente la interacción spin-órbita, que es mayor que la interacción spin-spin, ya que la primera crece rápidamente al aumentar el número atómico, puesto que el acoplamiento se produce por medio del campo eléctrico nuclear, mientras que la segunda no depende del número atómico, ya que se trata de una interacción magnética directa entre los electrones) es mayor que la parte de la energía electrostática que diferencia los diferentes términos LS . Aunque esta situación no se da nunca, en los átomos pesados los dos tipos de interacción son de magnitudes parecidas y se tienen situaciones intermedias que son tanto susceptibles de descripción con el esquema de Russell-Saunders como con el esquema de acoplamiento jj . Esto ocurre en los átomos pesados y para los estados fuertemente excitados de los átomos en los que el átomo tiene un electrón en un estado con un valor grande del número cuántico principal, muy alejado, por tanto, del núcleo y, en consecuencia, la interacción electrostática de este electrón con el movimiento de los otros electrones es relativamente pequeña, mientras que la interacción relativista en el átomo residual no disminuye (Landau ,1967, páq 290).

Los Espectros de Schrödinger y de Dirac

Así pues, cualquier átomo, pesado o ligero, debe poder describirse de las dos formas y además, poder interpretar los resultados de una forma única.

Como ejemplo de la forma de relacionar los resultados obtenidos aplicando cada uno de los dos tipos de acoplamiento, desarrollaremos ambos procedimientos al átomo de carbono. Los estados a los que haremos referencia a continuación los representamos de forma esquemática en el siguiente diagrama :



En la descripción clásica, la configuración del carbono es : $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$ y origina los siguientes términos LS : 3P , 1D y 1S . El estado fundamental es el triplete P. Las energías de estos estados (escribimos solamente la parte de la expresión de la energía que depende de los electrones

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

externos 2p) son :

ESTADO	ENERGIA
3P	$2\epsilon_{2p} + F^0 - \frac{1}{5} F^2$
1D	$2\epsilon_{2p} + F^0 + \frac{1}{25} F^2$
1S	$2\epsilon_{2p} + F^0 + \frac{10}{25} F^2$

siendo ϵ_{2p} la energía monoelectrónica del orbital 2p y los parámetros F^n , asociados a integrales bielectrónicas, dan cuenta de la energía de interacción electrostática entre los electrones externos.

Para poder relacionar los resultados de la descripción relativista con los de la clásica, tendremos que considerar las siguientes subconfiguraciones relativistas : $1s+^2 2s+^2 2p-^2$, $1s+^2 2s+^2 2p-^1 2p+^1$ y $1s+^2 2s+^2 2p+^2$. La primera origina el estado fundamental $J = 0$, la segunda origina los estados $J' = 1$ y $J' = 2$ y la tercera configuración origina los estados $J'' = 0$ y $J'' = 2$. Considerando solamente los electrones externos 2p- y 2p+ y expresando la energía solamente hasta los términos de interacción de orden c^{-2} en la energía monoelectrónica y hasta los términos de orden 1 en la energía bielectrónica, tendremos para los estados las siguientes energías :

ESTADO	ENERGIA
$J = 0$	$2\epsilon_{2p-} + F^0$
$J' = 1$	$\epsilon_{2p-} + \epsilon_{2p+} + F^0 - \frac{1}{5} F^2$

Los Espectros de Schrödinger y de Dirac

ESTADO	ENERGIA
$J' = 2$	$\epsilon_{2p^-} + \epsilon_{2p^+} + F^0 - 1/25 F^2$
$J'' = 0$	$2\epsilon_{2p^+} + F^0 + 1/5 F^2$
$J''' = 2$	$2\epsilon_{2p^+} + F^0 - 3/25 F^2$

siendo las energías $\epsilon_{nj} = c^2 / [1 + \{z^2 \alpha^2 / (n - \delta_j)^2\}]^{1/2}$

y $\delta_j = j + \frac{1}{2} - [(j + \frac{1}{2})^2 - z^2 \alpha^2]^{1/2}$. α es la constante de estructura fina : $\alpha = 1/c$

Si se desarrolla la energía relativista en potencias de $\alpha = 1/c$, se obtiene, hasta el orden buscado :

$$\begin{aligned} \epsilon_{nj} = & c^2 - c^2 z^2 \alpha^2 / 2n^2 - c^2 z^4 \alpha^4 / [n^3 (2j+1)] - \\ & + 3c^2 z^4 \alpha^4 / [8n^4] - c^2 O(\alpha^6) \end{aligned} \quad [4.2.1]$$

siendo el primer término la energía en reposo (se anula con un cambio de la escala de energía), el segundo la energía clásica y los dos términos siguientes incluyen los efectos de variación de masa con la velocidad, interacción spin-órbita y corrección de Darwin. Los términos siguientes son del orden c^{-4} y no los consideramos.

En particular :

$$\begin{aligned} \epsilon_{2p^-} = & \epsilon_{2p} - c^2 z^4 \alpha^4 5/128 \\ \epsilon_{2p^+} = & \epsilon_{2p} - c^2 z^4 \alpha^4 1/128 \end{aligned} \quad [4.2.2]$$

En el límite no-relativista, la energía del triplete P y la del estado relativista $J = 1$ coinciden en energía. Si no se trata del límite no-relativista, las dos energías difieren en valor :

$$E(J=1) = 2\epsilon_{2p} - c^2 z^4 \alpha^4 6/128 + F^0 - 1/5 F^2 \quad [4.2.3]$$

$$E(^3P) = 2\epsilon_{2p} + F^0 - 1/5 F^2$$

Sin embargo, si se añaden como correcciones a la energía clásica los primeros términos de corrección relativista, las dos energías coinciden :

$$E(^3P_1) = 2\epsilon_{2p} + F^0 - 1/5 F^2 + \langle ^3P_1 | v_{\text{masa-velocidad}} | ^3P_1 \rangle + \langle ^3P_1 | v_{\text{spin-órbita}} | ^3P_1 \rangle + \langle ^3P_1 | v_{\text{Darwin}} | ^3P_1 \rangle \quad [4.2.4]$$

No hace falta añadir otros términos correctivos asociados a la energía de interacción electrostática (ver el apartado 5 de representación matricial) de orden $1/c$ o superiores ya que en la expresión de la energía relativista no los hemos tenido tampoco en cuenta al suponer que las integrales F^n relativistas son iguales a las integrales clásicas correspondientes (ver el apartado 4.3 correspondiente a la expresión de la energía bielectrónica).

Estas correcciones se pueden calcular teniendo en cuenta la forma de los operadores correspondientes (Bereskii, 1971, pág. 134) y la de los valores medios correspondientes :

$$\langle v_{\text{spin-órbita}} \rangle = [z^4 / (c^2 n^3)] * [\langle l.s \rangle / (l(2l+1)(l+1))] \quad (l>0)$$

$$\langle v_{\text{masa-velocidad}} \rangle = [z^4 / (2c^2 n^3)] * (3/4n - 1/l+\frac{1}{2}) \quad [4.2.5]$$

$$\langle v_{\text{Darwin}} \rangle = - z^4 / (2c^2 n^3) \text{ para } l = 0$$

Los Espectros de Schrödinger y de Dirac

Para cada uno de los electrones externos 2p ($l=1$), la corrección de Darwin es nula, mientras que la corrección a la masa a cada uno de los electrones 2p, toma el valor :

$$\langle v_{\text{masa-velocidad}} \rangle = -7Z^4/384c^2 \quad [4.2.6]$$

En cuanto a la interacción spin-órbita total para un sistema de varios electrones se escribe en la forma :

$$V_{\text{spin-órbita total}} = \sum_i \tau l_i \cdot s_i \quad [4.2.7]$$

$$\text{con } \tau = [Z^4/(c^2 n^3)] / (l(l+1)(l+1)) \quad (l>0) \quad [4.2.8]$$

Los elementos matriciales de este operador y los del operador :

$$L \cdot S \quad \text{con} \quad L = \sum_i l_i \quad \text{y} \quad S = \sum_i s_i \quad [4.2.9]$$

son proporcionales, ya que los dos son operadores tensoriales irreducibles para las rotaciones orbitales y de spin (teorema de Wigner-Eckart) y por tanto :

$$V_{\text{spin-órbita total}} = \sum_i \tau l_i \cdot s_i = \Gamma L \cdot S \quad [4.2.10]$$

siendo Γ una constante de proporcionalidad que depende de los valores de los momentos angulares totales orbital y de spin y que hay que determinar para cada subespacio de L y S .

El valor de la interacción spin-órbita para cada estado debe calcularse teniendo en cuenta las funciones que describen cada uno de los electrones 2p, ya que esta interacción depende del acoplamiento l-s en el término $l \cdot s$ (Slater, 1960, vol. 2, pág. 204). Los elementos de matriz necesarios para el cálculo siguiente se dan a continuación en las tablas 4.2.I, 4.2.II y 4.2.III. El parámetro τ [4.2.8] en las tablas 4.2.I y 4.2.II toma el valor :

$$\tau = Z^4/[48c^2] \quad [4.2.11]$$

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 4.2.I. Matriz de interacción SPIN-ORBITA

ESTADO	3P_0	3P_1	3P_2	1S_0	1D_2
3P_0	$-\tau$	0	0	$-\tau/\sqrt{2}$	0
3P_1	0	$-\tau/2$	0	0	0
3P_2	0	0	$\tau/2$	0	$\tau/\sqrt{2}$
1S_0	$-\tau/\sqrt{2}$	0	0	0	0
1D_2	0	0	$\tau/\sqrt{2}$	0	0

TABLA 4.2.II. Matriz del término MASA-VELOCIDAD

ESTADO	3P_0	3P_1	3P_2	1S_0	1D_2
3P_0	$-7\tau/4$	0	0	0	0
3P_1	0	$-7\tau/4$	0	0	0
3P_2	0	0	$-7\tau/4$	0	0
1S_0	0	0	0	$-7\tau/4$	0
1D_2	0	0	0	0	$-7\tau/4$

TABLA 4.2.III. Matriz de REPULSION INTERELECTRONICA

ESTADO	$J=0$	$J=1$	$J=2$	$J=0$	$J=2$
$J=0$	F^0	0	0	$F^2\sqrt{2}/5$	0
$J=1$	0	$F^0 - F^2/5$	0	0	0
$J=2$	0	0	$F^0 - F^2/25$	0	$-2F^2\sqrt{2}/25$
$J=0$	$F^2\sqrt{2}/5$	0	0	$F^0 + F^2/5$	0
$J=2$	0	0	$-2F^2\sqrt{2}/25$	0	$F^0 - 3F^2/25$

Los Espectros de Schrödinger y de Dirac

El valor obtenido para la interacción spin-órbita del estado 3P_1 es :

$$V_{\text{spin-órbita total}} = - z^4 / [96c^2] \quad [4.2.12]$$

Sumando las dos correcciones masa-velocidad con la interacción spin-órbita se recupera la diferencia de energía que aparece entre 3P_1 y $J = 1$.

Para poder hacer corresponder los resultados de los restantes estados, hay que relacionar los estados 3P_0 y 1S_0 con los dos estados relativistas $J = 0$ por una parte y los estados 3P_2 y 1D_2 con los dos $J = 2$ por otra.

En el primer caso, haremos que interactúen los estados clásicos 3P_0 y 1S_0 considerando la interacción spin-órbita y la corrección masa-velocidad como perturbaciones (cuyas representaciones matriciales son diagonales), para lo que hay que resolver la ecuación secular :

$$\begin{bmatrix} 2\epsilon_{2p} + F^0 - 1/5 F^2 - 11\tau/4 - \epsilon & -\tau\sqrt{2} \\ -\tau\sqrt{2} & 2\epsilon_{2p} + F^0 + 2/5 F^2 - 7\tau/4 - \epsilon \end{bmatrix} \quad [4.2.13]$$

y asimismo, con los dos estados $J = 0$, construimos la matriz de interacción con el hamiltoniano polielectrónico relativista :

$$\begin{bmatrix} 2\epsilon_{2p^-} + F^0 - \epsilon & F^2\sqrt{2}/5 \\ F^2\sqrt{2}/5 & 2\epsilon_{2p^+} + F^0 + 1/5 F^2 - \epsilon \end{bmatrix} \quad [4.2.14]$$

siendo las energías de los biespinores relativistas :

$$\begin{aligned}\epsilon_{2p-} &= \epsilon_{2p} - c^2 z^4 \alpha^4 \frac{5}{128} = \epsilon_{2p} - 15 \tau/8 \\ \epsilon_{2p+} &= \epsilon_{2p} - c^2 z^4 \alpha^4 \frac{1}{128} = \epsilon_{2p} - 3 \tau/8\end{aligned}\quad [4.2.15]$$

De la misma forma, las matrices correspondientes cuando se resuelve el mismo problema en el segundo caso son :

$$\left[\begin{array}{cc} 2\epsilon_{2p} + F^0 - 1/5 F^2 - 5\tau/4 - \epsilon & \tau/\sqrt{2} \\ \tau/\sqrt{2} & 2\epsilon_{2p} + F^0 + 1/25 F^2 - 7\tau/4 - \epsilon \end{array} \right] \quad [4.2.16]$$

para la interacción de los estados clásicos y :

$$\left[\begin{array}{cc} \epsilon_{2p-} + \epsilon_{2p+} + F^0 - 1/25 F^2 - \epsilon & - F^2 2\sqrt{2}/25 \\ - F^2 2\sqrt{2}/25 & 2\epsilon_{2p+} + F^0 - 3/25 F^2 - \epsilon \end{array} \right] \quad [4.2.17]$$

para la de los estados relativistas.

Las dos ecuaciones seculares obtenidas en cada caso dan las mismas energías, ya que los dos determinantes seculares [4.2.13] y [4.2.14] son exactamente iguales y lo mismo ocurre con los determinantes [4.2.16] y [4.2.17]. Así pues, los resultados obtenidos siguiendo los dos tipos de acoplamiento se pueden hacer coincidir en los mismos valores. Para ello ha sido necesario hacer interactuar a los estados.

Hay que mencionar que, aún en el límite no-relativista, las energías de los estados relativistas no tienen como límite las de los estados clásicos (excepto, como se ha mencionado ya, la del estado 3P y la del único estado con el valor de $J = 1$). Esto significa que, por ejemplo, las funciones relativistas de los estados con $J = 0$ no tienen como forma límite no-relativista la de uno de los estados clásicos 3P_0 o 1S_0 exclusivamente, sino que en tal caso las funciones relativistas son combinaciones de tales estados. Además, en el límite no-relativista, los biespinores atómicos relativistas tampoco se convierten en los espinorbitales clásicos, con valores de las componentes z de 1 y de s definidos, sino en combinaciones de ellos (el hecho de que se anulen los espinores inferiores no significa que los espinores superiores sean orbitales con spin definido "arriba" o "abajo"). Solamente se pueden recuperar los espinorbitales clásicos si se dejan mezclar los biespinores en el límite no-relativista y esto es precisamente lo que permite la interacción de estados. Es entonces cuando los estados relativistas se pueden mezclar para convertirse en los estados clásicos.

Si no se trata del límite no-relativista, entonces es necesario efectuar la interacción de estados, tanto clásicos como relativistas para tener una descripción única.

Si no se hace la interacción de estados, tendremos dos resultados diferentes, cada uno correcto en el esquema respectivo. Una de las dos descripciones será preferible a la otra, y cuál sea de ellas la mejor dependerá de la magnitud relativa de las interacciones electrostática y spin-órbita tal y como se ha explicado anteriormente. Pero siempre será mejor utilizar algún método de cálculo que incluya la interacción entre los estados.

El mismo cálculo puede realizarse incluyendo correcciones de ordenes superiores, tanto para la energía monoelectrónica, como para la energía bielectrónica (incluyendo interacciones electrostáticas entre espinores superiores y espinores inferiores), pero entonces es más complicado y no aporta ningún aspecto diferente del que obtenemos aquí.

4.3 LA ENERGIA BIELECTRONICA

En el apartado anterior, supusimos que la energía bielectrónica se desarrollaba hasta los términos de orden 1, ya que si no se hacía así hubiese sido necesario considerar más términos correctivos. Vamos a encontrar ahora cuál sería la expresión exacta de la energía de interacción entre los dos electrones p para los diferentes estados relativistas considerados anteriormente.

Los biespinores estándar (que se relacionan mediante los operadores j_+ y j_-) atómicos que describen los electrones son (Itzykson, 1980) :

$$p^{-\left(\frac{1}{2}\right)} = \begin{bmatrix} \frac{iG_{1,1/2}}{r\sqrt{3}} Y_{10} \\ -\frac{iG_{1,1/2}}{r\sqrt{3}} Y_{11} \\ \frac{F_{0,1/2}}{r} Y_{00} \\ 0 \end{bmatrix} \quad p^{-\left(-\frac{1}{2}\right)} = \begin{bmatrix} \frac{iG_{1,1/2}}{r\sqrt{3}} Y_{1-1} \\ -\frac{iG_{1,1/2}}{r\sqrt{3}} Y_{10} \\ 0 \\ \frac{F_{0,1/2}}{r} Y_{00} \end{bmatrix}$$

Los Espectros de Schrödinger y de Dirac

$$p^+(\frac{1}{2}) = \begin{bmatrix} \frac{iG_1, 3/2 \sqrt{2}}{r \sqrt{3}} Y_{10} \\ \frac{iG_1, 3/2}{r \sqrt{3}} Y_{11} \\ \frac{F_2, 3/2 \sqrt{2}}{r \sqrt{5}} Y_{20} \\ \frac{-F_2, 3/2 \sqrt{3}}{r \sqrt{5}} Y_{21} \end{bmatrix} \quad p^+(-\frac{1}{2}) = \begin{bmatrix} \frac{iG_1, 3/2}{r \sqrt{3}} Y_{1-1} \\ \frac{iG_1, 3/2 \sqrt{2}}{r \sqrt{3}} Y_{10} \\ \frac{F_2, 3/2 \sqrt{3}}{r \sqrt{5}} Y_{2-1} \\ \frac{-F_2, 3/2 \sqrt{2}}{r \sqrt{5}} Y_{20} \end{bmatrix}$$

$$p^+(3/2) = \begin{bmatrix} \frac{iG_1, 3/2}{r} Y_{11} \\ 0 \\ \frac{F_2, 3/2}{r \sqrt{5}} Y_{21} \\ \frac{-F_2, 3/2 2}{r \sqrt{5}} Y_{22} \end{bmatrix} \quad p^+(-3/2) = \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{iG_1, 3/2}{r} Y_{1-1} \\ \frac{F_2, 3/2 2}{r \sqrt{5}} Y_{2-2} \\ \frac{-F_2, 3/2}{r \sqrt{5}} Y_{2-1} \end{bmatrix}$$

[4.3.1]

siendo Y_{lm} los armónicos esféricos definidos con el convenio siguiente :

$$Y_{lm}^* = (-1)^m \cdot Y_{l-m} \quad [4.3.2]$$

Las funciones de onda de los distintos estados (el electrón al que se refiere cada biespinor está indicado entre los símbolos []) y las correspondientes energías

bielectrónicas expresadas en términos de las integrales de repulsión $F_{\alpha\beta}^n(lj)$, intercambio $G_{\alpha\beta}^n(lj)$ y mixtas $R_{\alpha\beta}^n(lj)$ entre las partes radiales (lj) (Slater, 1960, vol. 1) superiores o inferiores de los biespinores se dan a continuación :

Para $J = 0$ de la configuración $2p^-^2$:

$$(1/\sqrt{2}) \quad \left| \begin{array}{cc} 2p-(\frac{1}{2})[1] & 2p-(\frac{1}{2})[1] \\ 2p-(-\frac{1}{2})[2] & 2p-(-\frac{1}{2})[2] \end{array} \right| \quad [4.3.3]$$

$$\langle E \rangle = 2\epsilon_{2p^-} + F_{LL}^0(1, \frac{1}{2}; 1, \frac{1}{2}) + F_{SS}^0(0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}) + 2F_{LS}^0(1, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}) \quad [4.3.4]$$

Para $J = 2$ y $J = 1$ de la configuración $2p^{-1}2p^{+1}$:

$$\phi_1 = (1/\sqrt{2}) \quad \left| \begin{array}{cc} 2p-(\frac{1}{2})[1] & 2p-(\frac{1}{2})[1] \\ 2p-(-\frac{1}{2})[2] & 2p-(-\frac{1}{2})[2] \end{array} \right| \quad [4.3.5]$$

$$\phi_2 = (1/\sqrt{2}) \quad \left| \begin{array}{cc} 2p-(-\frac{1}{2})[1] & 2p-(-\frac{1}{2})[1] \\ 2p+(\frac{1}{2})[2] & 2p+(\frac{1}{2})[2] \end{array} \right| \quad [4.3.6]$$

$$\phi(J = 2) = (1/\sqrt{2}) \{\phi_1 + \phi_2\} \quad [4.3.7]$$

$$\phi(J = 1) = (1/\sqrt{2}) \{\phi_1 - \phi_2\}$$

Después de los cálculos de los elementos de matriz del hamiltoniano, se obtiene finalmente :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle (J = 2) = & \epsilon_{2p^-} + \epsilon_{2p^+} + F_{LL}^0(1, \frac{1}{2}; 1, 3/2) \\ & - (1/25)G_{LL}^2(1, \frac{1}{2}; 1, 3/2) + F_{SS}^0(0, \frac{1}{2}; 2, 3/2) \\ & - (1/25)G_{SS}^2(0, \frac{1}{2}; 2, 3/2) + F_{LS}^0(1, \frac{1}{2}; 2, 3/2) + F_{LS}^0(1, 3/2; 0, \frac{1}{2}) - \\ & - (2/25)R_{LS}^2(1, \frac{1}{2}, 1, 3/2; 0, \frac{1}{2}, 2, 3/2) \end{aligned} \quad [4.3.8]$$

Los Espectros de Schrödinger y de Dirac

$$\begin{aligned}
 <\mathbf{E}>(\mathbf{J} = 1) &= \epsilon_{2\mathbf{p}-} + \epsilon_{2\mathbf{p}+} + F^0_{LL}(1, \frac{1}{2}; 1, 3/2) \\
 &- (1/5)G^2_{LL}(1, \frac{1}{2}; 1, 3/2) + F^0_{SS}(0, \frac{1}{2}; 2, 3/2) - \\
 &-(1/5)G^2_{SS}(0, \frac{1}{2}; 2, 3/2) + F^0_{LS}(1, \frac{1}{2}; 2, 3/2) + \\
 &+ F^0_{LS}(1, 3/2; 0, \frac{1}{2}) - (2/5)R^2_{LS}(1, \frac{1}{2}, 1, 3/2; 0, \frac{1}{2}, 2, 3/2) \quad [4.3.9]
 \end{aligned}$$

Para $\mathbf{J} = 2$ y $\mathbf{J} = 0$ de la configuración $2\mathbf{p}^+{}^2$:

	$2\mathbf{p}+(3/2)[1]$	$2\mathbf{p}+(3/2)[1]$	
$\phi_1 = (1/\sqrt{2})$			[4.3.10]
	$2\mathbf{p}+(-3/2)[2]$	$2\mathbf{p}+(-3/2)[2]$	

	$2\mathbf{p}+(\frac{1}{2})[1]$	$2\mathbf{p}+(\frac{1}{2})[1]$	
$\phi_2 = (1/\sqrt{2})$			[4.3.11]
	$2\mathbf{p}+(-\frac{1}{2})[2]$	$2\mathbf{p}+(-\frac{1}{2})[2]$	

$$\begin{aligned}
 \phi(\mathbf{J} = 2) &= (1/\sqrt{2}) \{ \phi_1 + \phi_2 \} \\
 &\quad [4.3.12]
 \end{aligned}$$

$$\phi(\mathbf{J} = 0) = (1/\sqrt{2}) \{ \phi_1 - \phi_2 \}$$

Después de realizar los cálculos de forma análoga a los anteriores, se obtiene finalmente :

$$\begin{aligned}
 <\mathbf{E}>(\mathbf{J} = 2) &= 2\epsilon_{2\mathbf{p}+} + F^0_{LL}(1, 3/2; 1, 3/2) \\
 &- (3/25)F^2_{LL}(1, 3/2; 1, 3/2) + F^0_{SS}(2, 3/2; 2, 3/2) \\
 &- (3/25)F^2_{SS}(2, 3/2; 2, 3/2) + 2F^0_{LS}(1, 3/2; 2, 3/2) \\
 &- (6/25)F^2_{LS}(1, 3/2; 2, 3/2) \quad [4.3.13]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 <\mathbf{E}>(\mathbf{J} = 0) = & 2\epsilon_{2p+} + F_{LL}^0(1,3/2;1,3/2) \\
 & + (1/5)F_{LL}^2(1,3/2;1,3/2) + F_{SS}^0(2,3/2;2,3/2) \\
 & + (1/5)F_{SS}^2(2,3/2;2,3/2) + 2F_{LS}^0(1,3/2;2,3/2) \\
 & + (2/5)F_{LS}^2(1,3/2;2,3/2)
 \end{aligned} \tag{4.3.14}$$

Es fácil darse cuenta de que cualquiera de las expresiones anteriores para la energía de un estado contiene los siguientes términos : uno que se refiere a la energía orbital de los biespinores, un segundo término de interacción electrostática entre los dos electrones que contiene integrales F^n y G^n calculadas con las partes radiales de los espinores superiores , un tercer término formalmente análogo al anterior, pero con las integrales bielectrónicas calculadas con las partes radiales de los espinores inferiores, y un cuarto término que es también formalmente análogo a los dos anteriores, pero con las integrales calculadas con la partes radiales de los espinores superiores y de los espinores inferiores, de forma alternativa para los dos electrones. Es decir, la energía bielectrónica tiene la forma :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{bielectrónica}} = & t + T_2(L,L,L',L') + T_3(S,S,S',S') + \\
 & + \{T_4(L,L,S',S') + T_4(L',L',S,S)\}
 \end{aligned} \tag{4.3.15}$$

Tal como se discute en el apartado 6.1 dedicado a los coeficientes de acoplamiento, la razón por la que la energía de interacción bielectrónica queda expresada en esta forma tan simétrica respecto a los espinores superiores e inferiores, reside en la existencia de un operador pseudoescalar que relaciona las partes angulares del espinor superior y del espinor inferior de un mismo biespinor.

Este hecho tiene importancia cuando hay que escribir la expresión de la energía relativista en una forma parecida a la obtenida clásicamente en el método de Roothaan-Bagus, ya que debido a ello, la expresión de la energía relativista es formalmente idéntica a la de la energía clásica, a pesar de que las funciones de un electrón tengan dos componentes.

En el caso de que tengamos que escribir de forma explícita la energía de un estado relativista, si recordamos esta forma simétrica respecto a las diferentes partes radiales, podemos reducir el tedioso desarrollo del cálculo, si trabajamos solamente con las partes radiales superiores para deducir la expresión de la energía y después efectuamos la simetrización respecto a las otras partes radiales. Así por ejemplo, para la configuración : $p^{-1}d^1$ obtenemos para los estados correspondientes, las siguientes expresiones para la energía bielectrónica, en función de los espinores superiores :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle (J = 3) &= F_{LL}^0(1, 1/2, 2, 5/2) - (1/49) G_{LL}^3(1, 1/2, 2, 5/2) \\ &\quad [4.3.16] \\ \langle E \rangle (J = 2) &= F_{LL}^0(1, 1/2, 2, 5/2) - (7/49) G_{LL}^3(1, 1/2, 2, 5/2) \end{aligned}$$

Si se simetriza la primera expresión respecto a las otras partes radiales se obtiene :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle (J = 3) &= F_{LL}^0(1, 1/2, 2, 5/2) - (1/49) G_{LL}^3(1, 1/2, 2, 5/2) \\ &\quad + F_{SS}^0(0, 1/2, 3, 5/2) - (1/49) G_{SS}^3(0, 1/2, 3, 5/2) \\ &\quad + F_{LS}^0(1, 1/2, 3, 5/2) + F_{LS}^0(2, 5/2, 0, 1/2) \\ &\quad - (2/49) R_{LS}^3(1, 1/2, 2, 5/2; 0, 1/2, 3, 5/2) \quad [4.3.17] \end{aligned}$$

De forma parecida se hace la simetrización de la segunda expresión, obteniendo así las expresiones correctas para la energía de los dos estados, tal como puede comprobarse haciendo el cálculo directo completo.

5. ATOMOS POLIELECTRÓNICOS. REPRESENTACIÓN MATRICIAL

La expresión general de la energía de un sistema de N electrones, cuando la función de onda consta de un único determinante o de una combinación simétrica de ellos, tiene la forma :

$$\langle E \rangle = \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij} [(ii|jj) - (ij|ji)] \quad [5.1]$$

expresión en la que los índices i y j se refieren a los biespinores atómicos con los que se construye la función de onda.

Si se ponen en forma explícita los espinores superiores e inferiores que componen cada uno de los biespinores :

$$\theta_i = \theta_i^L + \theta_i^S \quad [5.2]$$

la anterior expresión para la energía queda en la forma :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{\alpha\beta} \left[\sum_i \langle \theta_i^\alpha | h^{\alpha\beta} | \theta_i^\beta \rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{ij} [(\theta_i^\alpha \theta_j^\alpha | \theta_j^\beta \theta_i^\beta) - (\theta_i^\alpha \theta_j^\alpha | \theta_j^\beta \theta_i^\beta)] \right] \end{aligned} \quad [5.3]$$

con los superíndices α y β referidos a los espinores superiores (L) e inferiores (S).

Definiendo los operadores de Coulomb de repulsión :

$$J_{jj}^{\beta\beta} = \int_j [\theta_j^\beta]^*(1) \cdot R_{12}^{-1} \cdot \theta_j^\beta(1) \cdot dv_1 \quad [5.4]$$

y de intercambio :

$$K^{\beta\alpha}_{jj}(2) \cdot \Theta^\beta_i(2) = \\ = \{ \int [\Theta^\beta_j]^*(1) \cdot R_{12}^{-1} \cdot \Theta^\beta_i(1) \cdot dv_1 \} \cdot \Theta^\alpha_j(2) \quad [5.5]$$

puede escribirse la energía en la forma :

$$\langle E \rangle = \sum_{\alpha\beta} [\sum_i \langle \Theta^\alpha_i | h^{\alpha\beta} | \Theta^\beta_i \rangle + \\ + \frac{1}{2} \sum_{ij} [(\Theta^\alpha_i | J^{\beta\beta}_{jj} | \Theta^\alpha_i) - (\Theta^\alpha_i | K^{\beta\alpha}_{jj} | \Theta^\beta_i)]] \quad [5.6]$$

Cuando se aplica el principio variacional a esta última expresión de la energía, teniendo en cuenta las relaciones de ortonormalidad de los biespinores, se obtienen las ecuaciones del campo autocohesivo :

$$\sum_\beta h^{\alpha\beta} | \Theta^\beta_i \rangle + \sum_{\beta j} J^{\beta\beta}_{jj} | \Theta^\alpha_i \rangle - \sum_{\beta j} K^{\beta\alpha}_{jj} | \Theta^\beta_i \rangle = \sum_j e_{ij} | \Theta^\alpha_j \rangle \quad [5.7]$$

siendo e_{ij} los multiplicadores de Lagrange asociados a las condiciones de ortonormalización.

Se puede definir el operador de Fock como :

$$F^{\alpha\beta} = h^{\alpha\beta} + \sum_j [\delta_{\alpha\beta} \cdot \sum_\mu J^{\mu\mu}_{jj} - K^{\beta\alpha}_{jj}] \quad [5.8]$$

o, en forma simbólica,

$$F = \{ (V + J)*I - K^D \} + c^2*\beta + \{ c*\pi^1*w - K^N \} \quad [5.9]$$

siendo la matriz π' :

$$\pi' = \begin{bmatrix} 0 & \pi \\ \pi^+ & 0 \end{bmatrix} \quad [5.10]$$

y siendo K^D y K^N las partes diagonal y no-diagonal de la matriz K y :

$$K = K^D + K^N \quad [5.11]$$

$$F = \begin{bmatrix} v_{LL} + J_{LL} - K_{LL} + c^2 & c \cdot \pi_{LS} - K_{LS} \\ c \cdot \pi_{SL} - K_{SL} & v_{SS} + J_{SS} - K_{SS} - c^2 \end{bmatrix} \quad [5.12]$$

El operador J_{LL} está asociado con las repulsiones entre los espines superiores y los espines superiores e inferiores. Análogamente ocurre con el operador K_{LL} y la interacción de intercambio. Y lo mismo puede decirse respecto a los operadores J_{SS} y K_{SS} .

Los operadores K_{LS} y K_{SL} están asociados a la interacción de intercambio entre los espines superiores y los espines inferiores. La existencia de esta estructura no-diagonal de la interacción de intercambio es debida a que, a diferencia de lo que ocurre en los cálculos clásicos, los biespinores atómicos son funciones con carácter vectorial (espinorial).

De la misma forma que la transformación de Foldy-Wouthuysen convierte al hamiltoniano de Dirac en un operador de tipo Pauli, también se puede convertir este operador de Fock en el correspondiente operador que permite considerar la expresión en el límite no-relativista.

5.1 FORMA LÍMITE DE SCHRÖDINGER

La forma límite de Schrödinger para los átomos polielectrónicos puede encontrarse de forma análoga a la que se hizo con el hamiltoniano de Dirac, y teniendo en cuenta que los operadores correspondientes al potencial generalizado y al impulso generalizado tienen la forma :

$$V = \begin{bmatrix} v_{LL} + J_{LL} - K_{LL} + c^2 & 0 \\ 0 & v_{SS} + J_{SS} - K_{SS} - c^2 \end{bmatrix}$$

[5.1.1]

$$c.\pi = \begin{bmatrix} 0 & c.\pi_{LS} - K_{LS} \\ c.\pi_{SL} - K_{SL} & 0 \end{bmatrix}$$

[5.1.2]

De manera que se obtienen los siguientes términos del desarrollo en potencias de la velocidad de la luz hasta el orden c^{-2} :

TERMINOS DE ORDEN CERO :

Son los que dan los términos clásicos del operador de Fock (aproximación de Schrödinger) :

$$v_{LL} + J_{LL} - K_{LL} + \frac{1}{2} \pi_{LS} s^{-1}_{SS} \pi_{SL} \quad [5.1.3]$$

TERMINOS DE ORDEN 1/c :

$$- [\pi_{LS} s^{-1} \text{ss} K_{SL} + K_{LS} s^{-1} \text{ss} \pi_{SL}] / 2c \quad [5.1.4]$$

TERMINOS DE ORDEN 1/c² :

$$[K_{LS} s^{-1} \text{ss} K_{SL}] / 2c^2$$

$$- [\pi_{LS} s^{-1} \text{ss} \pi_{SL} s^{-1} \text{LL} \pi_{LS} s^{-1} \text{ss} \pi_{SL}] / 8c^2$$

$$[\pi_{LS} s^{-1} \text{ss} (V_{SS} + J_{SS} - K_{SS}) s^{-1} \text{ss} \pi_{SL}] / 4c^2$$

$$- [\pi_{LS} s^{-1} \text{ss} \pi_{SL} s^{-1} \text{LL} (V_{LL} + J_{LL} - K_{LL})] / 8c^2$$

$$- [(V_{LL} + J_{LL} - K_{LL}) s^{-1} \text{LL} \pi_{LS} s^{-1} \text{ss} \pi_{SL}] / 8c^2$$

[5.1.5]

Puede observarse que aparecen términos de interacción entre la energía cinética y la energía bielectrónica en el orden 1/c. Por tanto este término debe tenerse en cuenta si se quiere desarrollar la energía bielectrónica hasta el orden c⁻² para incluir totalmente el efecto de repulsión y de intercambio entre las componentes pequeñas de los biespínores.

6. LOS COEFICIENTES DE ACOPLAMIENTO RELATIVISTAS

Para realizar los cálculos relativistas con un formalismo análogo al del método del campo autocohesivo clásico de Roothaan y Bagus (Roothaan, 1963), se necesitan los valores de coeficientes relativistas A_{lmn} , J_{lmn} y K_{lmn} que intervienen en la expresión de la energía. Los primeros toman siempre los mismos valores, pero los otros dos tipos de coeficientes, asociados a la interacción electrostática entre las capas abiertas, caracterizan cada estado atómico particular y deben calcularse para cada configuración y estado.

La forma más simple de calcular sus valores es la consistente en relacionarlos con los coeficientes de acoplamiento relativistas análogos a los de Slater clásicos f_n y g_n , tal como lo hacen en los cálculos clásicos Malli y Olive (Malli). En efecto, una forma alternativa de escribir la energía relativista de interacción entre los electrones en capas abiertas en términos de integrales de Slater es la siguiente (Slater, 1960) :

$$\langle E \rangle = \sum_{l \geq m} \left[\sum_n f_n(l, m) F_n(l, m) + \sum_n g_n(l, m) G_n(l, m) \right] \quad [6.1]$$

en la que los índices l y m se refieren a tipos de simetría y las sumas sobre n incluyen sólo algunos valores de la variable.

Los coeficientes f_n y g_n son también característicos de la configuración y del estado, y las integrales F_n y G_n son las integrales de Slater de repulsión e intercambio en las que las funciones de los integrandos son, en el marco

Los Coeficientes de Acoplamiento Relativistas

relativista, las partes radiales superiores e inferiores de los biespinores.

Cuando $l=m$ las integrales F_n y G_n son idénticas, de modo que es posible acumular toda la interacción de intercambio entre una misma capa abierta en la interacción repulsiva, pudiendo, por tanto, imponerse la condición :

$$g_n(l,l) = 0. \quad [6.2]$$

Además, también están establecidas las igualdades:

$$f_0(l,l) = \frac{1}{2} N_l (N_l - 1) \quad [6.3]$$

$$f_0(l,m) = N_l N_m$$

siendo N_l el número de electrones en la capa abierta de simetría de tipo l.

Los coeficientes de acoplamiento relativistas que buscamos y los coeficientes de acoplamiento relativistas de Slater se relacionan de acuerdo con las fórmulas de transformación siguientes :

$$J_{11n} = 0$$

$$J_{1m0} = 0$$

$$J_{1mn} = -f_n(l,m)/N_l N_m \quad \text{para } n > 0.$$

[6.4]

$$K_{110} = A_{110}^{-2/N_l}$$

$$K_{11n} = A_{11n} + 4f_n(l,l)/N_l^2 \quad \text{para } n > 0$$

$$K_{1mn} = A_{1mn} + 2g_n(l,m)/N_l N_m \quad (l \text{ y } m \text{ diferentes})$$

6.1 EXPRESIÓN DE LA ENERGÍA BIELECTRÓNICA

Cuando en el apartado 4.3 nos hemos referido a la energía bielectrónica en la descripción relativista, hemos encontrado que la expresión obtenida era formalmente análoga a la de los cálculos no-relativistas. Solamente debíamos "simetrizar" la expresión clásica referida a las funciones radiales de los espinorbitales (una función por cada spinorbital), respecto a las funciones radiales (dos por cada biespinor) asociadas a los biespinores relativistas.

La razón por la que tanto la expresión de la energía como el tratamiento de los coeficientes de acoplamiento en el caso relativista son formalmente análogos a los del caso clásico, aunque las funciones atómicas en lugar de espinorbitales con una única parte radial sean biespinores constituidos por dos espinores (uno superior y otro inferior) se entiende fácilmente si consideramos la integral bielectrónica de cuatro biespinores (los dos de la izquierda están referidos al primer electrón y los dos de la derecha están referidos al segundo electrón) :

$$\underline{\text{INTEGRAL}} = \langle \theta_i^+ \cdot \theta_j^- | R^{-1} | \theta_k^+ \cdot \theta_l^- \rangle \quad [6.1.1]$$

que, desarrollada en términos de los espinores superiores e inferiores toma la expresión :

$$\begin{aligned} \underline{\text{INTEGRAL}} = & \langle \theta_i^{L+} \cdot \theta_j^L | R^{-1} | \theta_k^{L+} \cdot \theta_l^L \rangle + \\ & + \langle \theta_i^{L+} \cdot \theta_j^L | R^{-1} | \theta_k^{S+} \cdot \theta_l^S \rangle + \\ & + \langle \theta_i^{S+} \cdot \theta_j^S | R^{-1} | \theta_k^{L+} \cdot \theta_l^L \rangle + \\ & + \langle \theta_i^{S+} \cdot \theta_j^S | R^{-1} | \theta_k^{S+} \cdot \theta_l^S \rangle \quad [6.1.2] \end{aligned}$$

Los Coeficientes de Acoplamiento Relativistas

Si se explicitan las partes radiales (Γ) y angulares (Ω) de los espinores superiores e inferiores, quedarán las siguientes integrales angulares, asociadas cada una de ellas a una integral de tipo radial :

$$\begin{aligned}
 IA_1 &= \langle \Omega^{L+}{}_i \cdot \Omega^L{}_j | \Psi | \Omega^{L+}{}_k \cdot \Omega^L{}_l \rangle \\
 IA_2 &= \langle \Omega^{L+}{}_i \cdot \Omega^L{}_j | \Psi | \Omega^{S+}{}_k \cdot \Omega^S{}_l \rangle \\
 IA_3 &= \langle \Omega^{S+}{}_i \cdot \Omega^S{}_j | \Psi | \Omega^{L+}{}_k \cdot \Omega^L{}_l \rangle \\
 IA_4 &= \langle \Omega^{S+}{}_i \cdot \Omega^S{}_j | \Psi | \Omega^{S+}{}_k \cdot \Omega^S{}_l \rangle
 \end{aligned} \tag{6.1.3}$$

El símbolo Ψ representa a cualquiera de los polinomios de Legendre $P_l(\cos \alpha)$ que resultan del desarrollo en multipolos de la interacción electrostática.

Ahora bien, todas estas integrales son idénticas, debido a que la parte angular de un espinor superior y la parte angular del espinor inferior de un mismo biespinor están relacionadas mediante una transformación unitaria si el biespinor tiene una simetría definida por el valor del momento angular total j y la componente z del mismo (Itzykson ,1980):

$$\Omega^S = (\sigma\hat{e}) \Omega^L \quad \text{con } \sigma\hat{e} \cdot \sigma\hat{e} = 1 \quad \text{y } (\sigma\hat{e})^+ = \sigma\hat{e} \tag{6.1.4}$$

siendo σ un vector construido con las matrices de Pauli y \hat{e} un vector radial unitario, de modo que $\sigma\hat{e}$ es un operador pseudoescalar.

De manera que, por ejemplo :

$$\begin{aligned}
 IA_2 &= \langle \Omega^{L+}{}_i \cdot \Omega^L{}_j | \Psi | (\sigma\hat{e}\Omega^L)^+{}_k \cdot (\sigma\hat{e}\Omega^L)_l \rangle \\
 &= \langle \Omega^{L+}{}_i \cdot \Omega^L{}_j | \Psi | \Omega^{L+}{}_k \cdot [(\sigma\hat{e})^+ \cdot \sigma\hat{e}] \Omega^L{}_l \rangle = IA_1
 \end{aligned} \tag{6.1.5}$$

e igualmente ocurre con las otras integrales :

$$IA_1 = IA_2 = IA_3 = IA_4 = IA \quad [6.1.6]$$

y por tanto, la INTEGRAL que teníamos al principio queda reducida a una integral angular (IA) y cuatro integrales radiales :

$$\begin{aligned} \text{INTEGRAL} = & IA * [< \Gamma_{i,j}^{L+} | f | \Gamma_{k,l}^{L+} > + \\ & + < \Gamma_{i,j}^{L+} | f | \Gamma_{k,l}^{S+} > + \\ & + < \Gamma_{i,j}^{S+} | f | \Gamma_{k,l}^{L+} > + \\ & + < \Gamma_{i,j}^{S+} | f | \Gamma_{k,l}^{S+} >] \end{aligned} \quad [6.1.7]$$

donde el símbolo f se refiere a cualquiera de los factores radiales $r^l </r^{l+1}>$ que aparecen asociados a los polinomios de Legendre en el desarrollo multipolar de $1/R$.

Como se puede ver, la integración de la parte radial del biespinor hace intervenir de forma equivalente las dos partes radiales cada biespinor. Estas integrales radiales son las que en los casos particulares del cálculo se identifican con las integrales F_n si $i=j$ y $k=l$ o con las G_n si $j=k$ y $i=l$.

6.2 ELEMENTOS DE MATRIZ DE LA INTERACCIÓN ELECTROSTÁTICA

Los coeficientes IA (integrales sobre la parte angular) de las integrales radiales en la expresión de la energía pueden escribirse en términos de los coeficientes de Clebsch-Gordan , Wigner o Racah (Grant, 1961). Estos

Los Coeficientes de Acoplamiento Relativistas

coeficientes permiten expresar en formas sencillas los coeficientes de acoplamiento de Slater.

Si en la integral [6.1.1]:

$$\underline{\text{INTEGRAL}} = \langle \theta_i^+ \cdot \theta_j^- | R^{-1} | \theta_k^+ \cdot \theta_l^- \rangle \quad [6.1.1]$$

desarrollamos el término R^{-1} como suma serie infinita de los polinomios de Legendre :

$$R^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} [r^n \langle /r^{n+1} \rangle] P_n(\cos \alpha) \quad [6.2.1]$$

y separamos la integración de la parte radial de la integración de la parte angular, llegamos a la expresión :

$$\begin{aligned} \underline{\text{INTEGRAL}} &= \delta(m_i + m_k, m_j + m_l) \sum_n d^n(J_i m_i; J_j m_j) d^n(J_l m_l; J_k m_k) * \\ &* [\sum_{\alpha\beta} \langle \Gamma_i^\alpha \cdot \Gamma_j^\beta | r^n \langle /r^{n+1} \rangle | \Gamma_k^\beta \cdot \Gamma_l^\alpha \rangle] \quad [6.2.2] \end{aligned}$$

siendo J_i el valor del momento angular total y m_i el valor de la componente z del momento angular total del biespinor i-ésimo.

Los coeficientes relativistas $d^n(J_i m_i; J_j m_j)$ están asociados a la integración de la parte angular de los biespinores i y j y al polinomio de Legendre de grado n, y vienen expresados por la fórmula :

$$d^n(J M; J' M') = (-1)^{M+\frac{1}{2}} \{ [(2J+1)(2J'+1)]^{\frac{1}{2}} / (2n+1) \} *$$

$$CCG(J J' n; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) CCG(J J' n; -M, M') \quad [6.2.3]$$

siendo CCG los coeficientes de Clebsch-Gordan.

Los valores del subíndice n (orden del multipolo) vienen limitados por las desigualdades triangulares que deben satisfacer los coeficientes de Clebsch-Gordan :

$$| J - J' | \leq n \leq J + J' \quad [6.2.4]$$

$$\text{El valor de } (J + J' + n) \text{ debe ser :} \quad [6.2.5]$$

Par si $J = L + \frac{1}{2}$ y $J' = L' - \frac{1}{2}$ o $J = L - \frac{1}{2}$ y $J' = L' + \frac{1}{2}$

Impar si $J = L + \frac{1}{2}$ y $J' = L' + \frac{1}{2}$ o $J = L - \frac{1}{2}$ y $J' = L' - \frac{1}{2}$

siendo L el momento angular orbital del espinor superior del primer biespinor.

En el caso particular de las integrales de repulsión :

$$\underline{\text{INTEGRAL}} = \sum_n a^n(J_i m_i; J_k m_k) * F_n(i, k) \quad [6.2.6]$$

siendo :

$$a^n(J_i m_i; J_k m_k) = d^n(J_i m_i; J_i m_i) d^n(J_k m_k; J_k m_k) \quad [6.2.7]$$

$$F_n(i, k) = \sum_{\alpha\beta} < \Gamma^{\alpha+} i \cdot \Gamma^{\alpha} i | r^n </r^{n+1}> | \Gamma^{\beta+} k \cdot \Gamma^{\beta} k > \quad [6.2.8]$$

Los valores de n son en este caso, de acuerdo con lo dicho anteriormente :

$$n = 0, 2, 4, \dots, \min(2J_i - 1, 2J_k - 1) \quad [6.2.9]$$

Los Coeficientes de Acoplamiento Relativistas

Y para las integrales de intercambio :

$$\underline{\text{INTEGRAL}} = \sum_n b^n(J_i m_i; J_k m_k) * G_n(i, k) \quad [6.2.10]$$

$$b^n(J_i m_i; J_k m_k) = d^n(J_i m_i; J_k m_k) d^n(J_i m_i; J_k m_k) \quad [6.2.11]$$

$$G_n(i, k) = \sum_{\alpha\beta} < \Gamma^{\alpha+} i \cdot \Gamma^\alpha_k | r^n / r^{n+1} | \Gamma^{\beta+} k \cdot \Gamma^\beta_i > \quad [6.1.12]$$

Los valores para n en esta expresión son :

$$| J_i - J_k | \leq n \leq J_i + J_k \quad [6.2.13]$$

El valor de ($J_i + J_k + n$) debe ser : [6.2.14]

Par si $J_i = L_i + \frac{1}{2}$ y $J_k = L_k - \frac{1}{2}$ o $J_i = L_i - \frac{1}{2}$ y $J_k = L_k + \frac{1}{2}$

Impar si $J_i = L_i + \frac{1}{2}$ y $J_k = L_k + \frac{1}{2}$ o $J_i = L_i - \frac{1}{2}$ y $J_k = L_k - \frac{1}{2}$

Los valores de los coeficientes relativistas de Slater $d^n(J_i, m_i; J_k, m_k)$ están contenidos en un Block Data en el programa desarrollado para el cálculo específico de los coeficientes de acoplamiento relativistas, en el de interacción de configuraciones y en el multiconfiguracional, ya que así se reduce el tiempo de cálculo. Se recuperan mediante una función específica que tiene como argumentos los valores J_i, m_i, J_k y m_k . Para las siete primeras simetrías del grupo doble de la esfera, hay 704 de tales coeficientes.

6.3 LOS COEFICIENTES A_{lmn}

La expresión [6.1] de la energía electrostática en términos de los coeficientes a_n y b_n será :

$$\langle E \rangle = \sum_{l \geq m} \sum_n \{ \sum_{i k} [a^n(J_i m_i; J_k m_k) * F_n(i, k) + b^n(J_i m_i; J_k m_k) * G_n(i, k)] \} \quad [6.3.1]$$

siendo por tanto para m y l diferentes :

$$f_n(l, m) = \sum_i \sum_k a^n(J_i m_i; J_k m_k)$$

[6.3.2]

$$g_n(l, m) = \sum_i \sum_k b^n(J_i m_i; J_k m_k)$$

y para $l = m$:

$$f_n(l, l) = \sum_i \sum_k [a^n(J_i m_i; J_k m_k) + b^n(J_i m_i; J_k m_k)]$$

[6.3.3]

$$g_n(l, l) = 0$$

Las sumas se efectúan sobre todos los biespinores i que pertenezcan a la capa cerrada de simetría l y sobre todos los biespinores k que pertenezcan a la capa cerrada de simetría m .

A partir de estos coeficientes, aplicando las fórmulas de transformación se obtienen los coeficientes de acoplamiento relativistas.

Los Coeficientes de Acoplamiento Relativistas

6.3.1 TABLA DE LOS COEFICIENTES A_{lmn}

A continuación se muestran los valores de los coeficientes de acoplamiento de las capas cerradas para las primeras siete simetrías atómicas relativistas. Estos valores están contenidos en un Block Data del programa de cálculo de los coeficientes de acoplamiento de capas abiertas y del programa SCF monoconfiguracional.

$$As+s+0 = 1.00000000000 \quad Ap-s+1 = 0.333333333333$$

$$Ap-p-0 = 1.00000000000 \quad Ap+s+1 = 0.333333333333$$

$$Ap+p-2 = 0.20000000000 \quad Ap+p+0 = 0.50000000000$$

$$Ap+p+2 = 0.10000000000 \quad Ad-s+2 = 0.20000000000$$

$$Ad-p-1 = 0.33333333333 \quad Ad-p+1 = 0.33333333333E-01$$

$$Ad-p+3 = 0.128571428571 \quad Ad-d-0 = 0.50000000000$$

$$Ad-d-2 = 0.10000000000 \quad Ad+s+2 = 0.20000000000$$

$$Ad+p-3 = 0.142857142857 \quad Ad+p+1 = 0.20000000000$$

$$Ad+p+3 = 0.571428571429E-01 \quad Ad+d-2 = 0.285714285714E-01$$

$$Ad+d-4 = 0.952380952381E-01 \quad Ad+d+0 = 0.33333333333$$

$$Ad+d+2 = 0.761904761905E-01 \quad Ad+d+4 = 0.317460317460E-01$$

$$Af-s+3 = 0.142857142857 \quad Af-p-2 = 0.20000000000$$

$$Af-p+2 = 0.285714285714E-01 \quad Af-p+4 = 0.952380952381E-01$$

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Af-d-1 = 0.200000000000	Af-d-3 = 0.571428571429E-01
Af-d+1 = 0.952380952381E-02	Af-d+3 = 0.253968253968E-01
Af-d+5 = 0.721500721501E-01	Af-f-0 = 0.333333333333
Af-f-2 = 0.761904761905E-01	Af-f-4 = 0.317460317460E-01
Af+s+3 = 0.142857142857	Af+p-4 = 0.111111111111
Af+p+2 = 0.128571428571	Af+p+4 = 0.396825396825E-01
Af+d-3 = 0.238095238095E-01	Af+d-5 = 0.757575757576E-01
Af+d+1 = 0.142857142857	Af+d+3 = 0.476190476190E-01
Af+d+5 = 0.216450216450E-01	Af+f-2 = 0.952380952381E-02
Af+f-4 = 0.216450216450E-01	Af+f-6 = 0.582750582751E-01
Af+f+0 = 0.250000000000	Af+f+2 = 0.595238095238E-01
Af+f+4 = 0.292207792208E-01	Af+f+6 = 0.145687645688E-01

6.4 EL PROGRAMA DE CALCULO DE J_{lmn} Y K_{lmn}

El programa de interacción de configuraciones permite calcular en casos especiales los coeficientes de acoplamiento. Esta posibilidad y su realización están descritos en el apartado 10.5 correspondiente al estudio de la interacción de configuraciones.

El programa específico de cálculo de los coeficientes de acoplamiento para las siete primeras simetrías relativistas está estructurado de la siguiente forma :

1. Construcción de los estados de una sola capa

En primer lugar, se construyen para cada una de las siete simetrías todos los estados de capa existentes para cada una de las posibles ocupaciones de la capa :

Dada una capa de una determinada simetría y una ocupación de la capa, se construyen, con los biespinores correspondientes, todos los determinantes de una sola capa que corresponden a un valor de la componente del momento angular total igual a cero si la ocupación de la capa es un número par o igual a una mitad si el número de electrones en la capa es impar. Con estos determinantes (que se numeran asignando a cada uno de ellos un índice que permite conocer la ocupación de los biespinores de la capa) se construye la representación matricial del operador de la norma del momento angular total y se diagonaliza para obtener los estados de una sola capa que tienen un momento angular definido y una componente del mismo con valor cero o un medio. A partir de cada uno de los estados con valor propio de J^2 y aplicando repetidamente el operador escalera J_+ se obtienen los correspondientes estados con el mismo valor propio del momento angular total, pero con los valores máximos de su componente z , $J_z = J$. Estos estados son combinaciones lineales de determinantes de una capa y se almacenan en memoria como vectores de índices de determinantes y vectores de coeficientes de combinación lineal, junto con los valores propios correspondientes.

2. Selección de la configuración y del estado

Disponiendo de los estados de una capa generados de esta forma (valores propios del momento angular total con el valor $J_z = J$), y fijadas las ocupaciones de cada una de las K capas abiertas en la configuración, el programa calcula el valor del momento angular total J de los estados que se pueden construir, así como la degeneración respecto a la simetría de cada uno de ellos. El programa pide entonces la selección de uno de los valores propios J que le sea accesible para efectuar su cálculo.

3. Cálculo de la representación de cada uno de los estados accesibles

Una vez seleccionado el valor deseado de J , se buscan todas las formas posibles de construir cada uno de tales estados de K capas con $J_z = J$ a partir de los estados de una sola capa.

Para cada uno de los caminos posibles que conducen a uno de los estados accesibles deseados, se acoplan de manera iterativa los estados de las I primeras capas ya acopladas con los estados de la capa $I+1$, a fin de obtener un estado de $I+1$ capas acopladas con un valor determinado del momento angular total $J(1, \dots, I+1)$ y de la componente z del mismo, $J_z(1, \dots, I+1) = J(1, \dots, I+1)$, hasta conseguir acoplar todas las K capas y llegar al estado con el valor $J(1, \dots, K) = J$ y con $J_z(1, \dots, K) = J$. El acoplamiento de dos capas requiere construir para cada una de ellas a partir del estado correspondiente con $J_z = J$ toda la representación estándar con todos los valores de J_z posibles (lo que se consigue utilizando operadores escalera), para poder construir a partir de ellos, y de acuerdo con las reglas de acoplamiento de

Los Coeficientes de Acoplamiento Relativistas

momentos angulares el estado de capas acopladas, según el procedimiento siguiente :

$$|J(1, \dots, I+1), J_z(1, \dots, I+1)\rangle =$$

$$\Sigma \langle J(1, \dots, I), J(I+1), J_z(1, \dots, I), J_z(I+1);$$

$$J(1, \dots, I+1), J_z(1, \dots, I+1)\rangle .$$

$$\cdot |J(1, \dots, I), J_z(1, \dots, I)\rangle \times |J(I+1), J_z(I+1)\rangle \quad [6.4.1]$$

con la suma extendida a todos los valores posibles de $J_z(1, \dots, I)$ y $J_z(I+1)$. El factor que acompaña al producto directo de los dos estados es el coeficiente de Clebsch-Gordan correspondiente (Rose, 1957).

4. Cálculo de los coeficientes de acoplamiento relativistas f_n y g_n de Slater

Una vez se ha obtenido la representación de un estado de todas las capas, se calculan a partir de los coeficientes de combinación lineal y de los índices de ordenación de los determinantes de las K capas, los valores de los coeficientes de acoplamiento relativistas f_n y g_n de Slater, teniendo en cuenta las reglas de Slater para elementos de matriz de interacción electrostática entre determinantes (Slater, 1960).

5. Cálculo de los coeficientes de acoplamiento relativistas

Obtenidos los valores de los coeficientes de acoplamiento relativistas de Slater, se transforman a los coeficientes de acoplamiento relativistas necesarios en el campo

autocoherente monoconfiguracional, tal y como se ha explicado anteriormente en el apartado 6 (ecuaciones [6.4]).

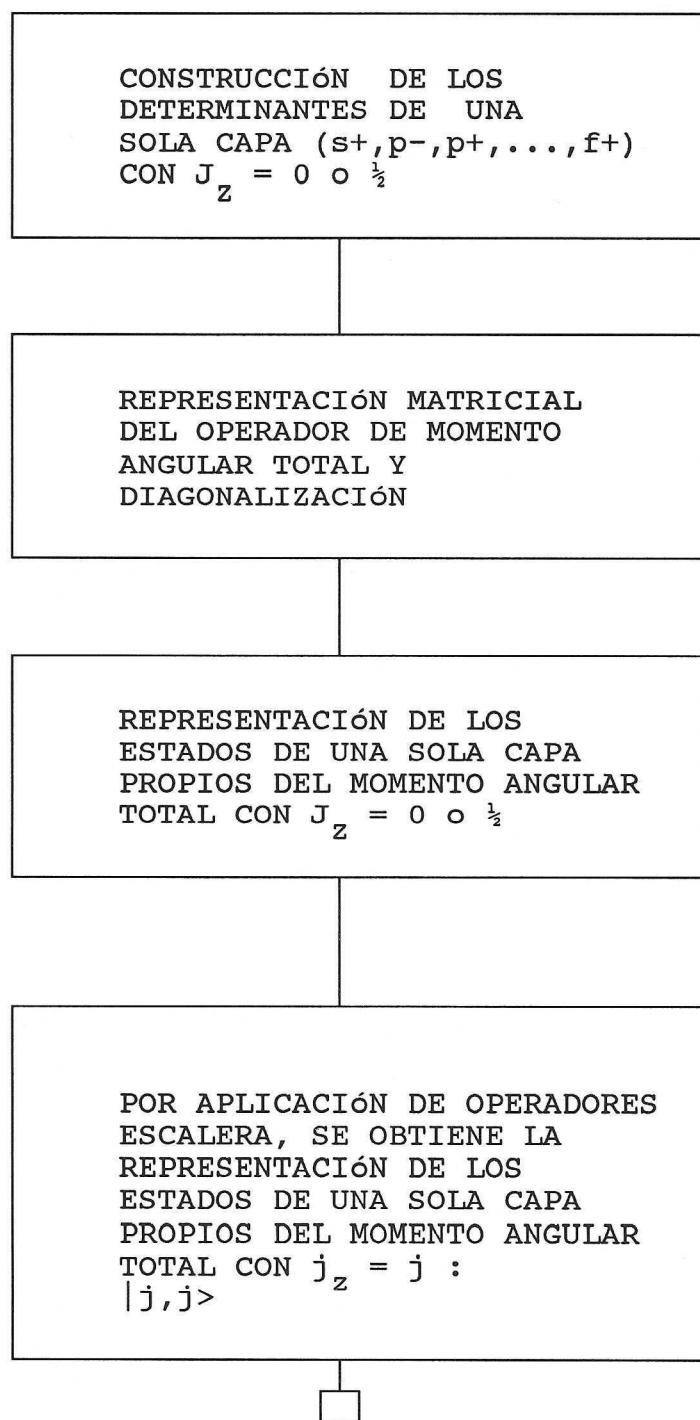
6. Búsqueda de otros estados accesibles y promedio de coeficientes entre los estados

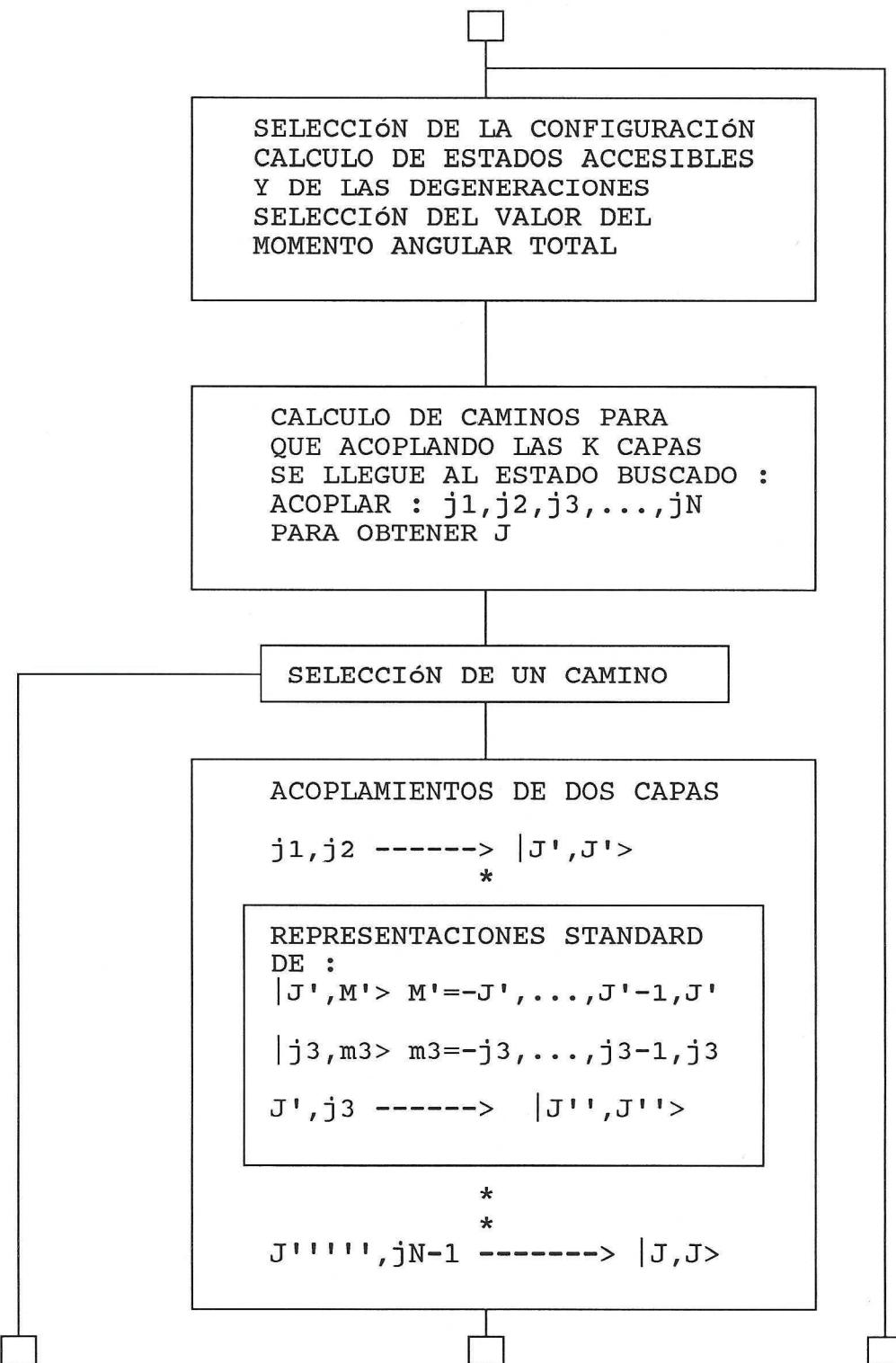
Si hay más de un estado accesible, se repite el proceso de acoplamiento de capas y de cálculo de coeficientes, hasta agotar el número de estados accesibles que queden por calcular. Entonces se promedian los coeficientes de cada uno de los estados individuales para obtener unos coeficientes promediados.

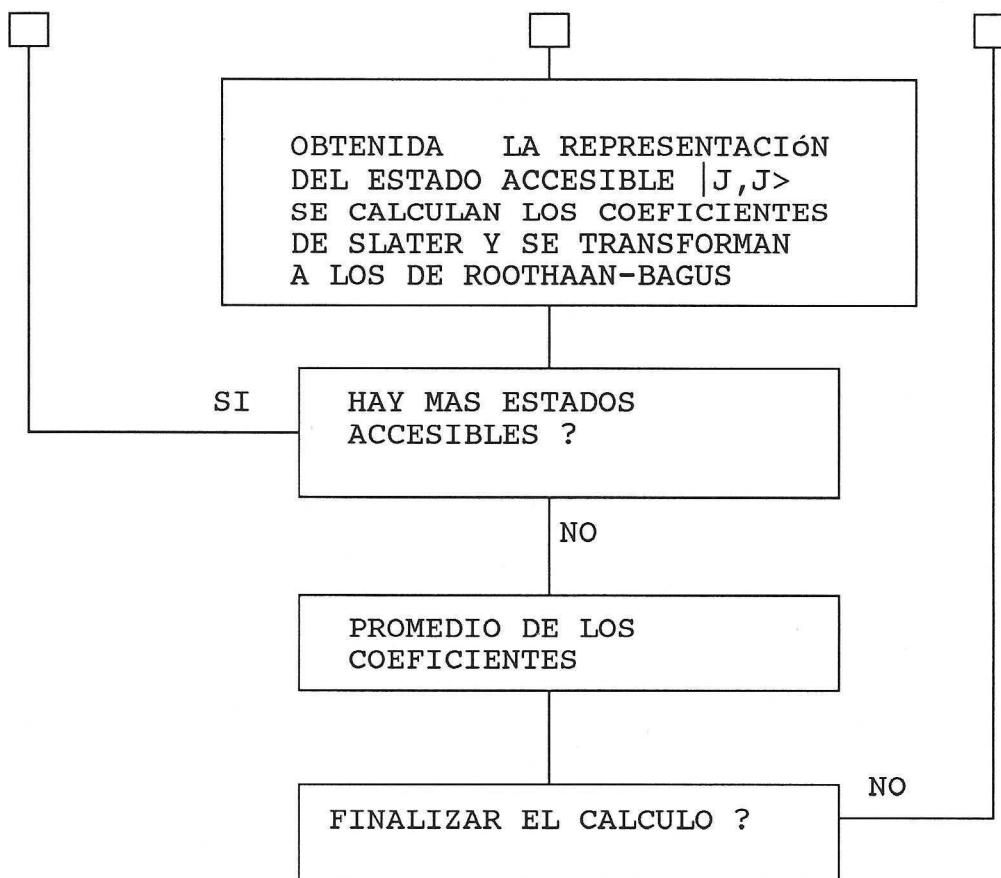
7. Finalización o nueva selección de la configuración y del estado

Se finaliza el cálculo o se continúa con unas nuevas ocupaciones o un nuevo estado, no siendo necesario en tal caso el cálculo de los estados de una sola capa que han sido almacenados en memoria.

6.4.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA DE CALCULO DE LOS COEFICIENTES







6.4.2 EJEMPLO DE RESULTADOS DE CALCULO DE LOS COEFICIENTES

En el apéndice A se muestran solamente los resultados obtenidos en el cálculo de los coeficientes de acoplamiento para las diferentes configuraciones y estados del átomo de Cromo que son necesarios para efectuar el cálculo del promedio general de energía, tal como se describe en el apartado correspondiente al estudio del campo autocohiciente monoconfiguracional relativista.

7. EL MÉTODO HARTREE-FOCK-ROOTHAAN RELATIVISTA PARA ATOMOS POLIELECTRÓNICOS

La resolución de la ecuación de Hartree-Fock puede hacerse según dos métodos alternativos. El primero es el método de integración numérica de Hartree (Hartree, 1928). El segundo el método de expansión o de desarrollo de Roothaan (Roothaan, 1951, 1960, 1963).

Cuando la configuración atómica presenta capas abiertas, el método Hartree-Fock no permite obtener una única ecuación de valores propios, debido a la existencia de los multiplicadores de Lagrange no diagonales, que no pueden anularse como ocurre en el caso de que sólo haya capas cerradas. El método de Roothaan conduce a las ecuaciones para los biespinores de capa cerrada y de capa abierta por separado.

Utilizamos aquí el método Hartree-Fock-Roothaan Relativista (RHFR), aplicado al estudio de los estados atómicos que satisfacen las condiciones que se indican al comentar el método empleado en este trabajo.

7.1 LAS ECUACIONES RHFR Y EL PRINCIPIO VARIACIONAL

Las ecuaciones RHFR, que permiten hallar los coeficientes del desarrollo de los biespinores en función de los spinores superiores e inferiores, se obtienen aplicando el principio variacional al valor esperado de la energía, con la condición de que los biespinores atómicos constituyan una base ortonormal.

El Método RHFR para Atomos Polielectrónicos

Conviene tener en cuenta que el hamiltoniano de Dirac es un hamiltoniano no acotado inferiormente, y por tanto, el estado fundamental relativista, que es el estado de menor energía positiva, corresponde a un estado excitado ya que hay estados de energía negativa por debajo de éste. En este caso, el principio variacional no garantiza que no se puedan obtener energías inferiores a la del estado fundamental. **EL ESTADO FUNDAMENTAL RELATIVISTA ES EL VALOR ESTACIONARIO MAS BAJO DE ENTRE LOS ESTADOS DE ENERGÍA POSITIVA (Kagawa, 1975).**

En el marco relativista es imposible de forma práctica construir una función de onda del estado que sea ortogonal a los estados de energía negativa, ya que éstos son estados de dispersión del continuo.

El valor esperado de la energía puede estar por encima o por debajo del valor estacionario correcto. Para conocer la calidad de la solución obtenida, puede utilizarse el valor del virial relativista. El hecho de que la energía obtenida esté por debajo del valor experimental (colapso variacional) no es más importante que si la energía está por encima de este valor. **LO QUE TIENE IMPORTANCIA ES LA EXACTITUD CON QUE SE CUMPLEN LAS CONDICIONES DE PUNTO ESTACIONARIO CON RESPECTO A LA ENERGÍA (Kim, 1967).**

7.2 EL TEOREMA DEL VIRIAL RELATIVISTA

Al igual que en mecánica clásica y que en mecánica cuántica no-relativista, existe un teorema del virial en mecánica cuántica relativista (de Groot, 1982; Brack, 1983) que nos permite estimar la calidad del resultado del cálculo realizado sobre el sistema en estudio.

El promedio temporal o valor esperado de la energía relativista es :

$$\langle E \rangle = \langle M \rangle + \langle T \rangle + \langle V \rangle \quad [7.2.1]$$

siendo $\langle M \rangle$ el término de masa o energía en reposo :

$$\langle M \rangle = \langle \beta - 1 \rangle \quad [7.2.2]$$

y $\langle T \rangle$ y $\langle V \rangle$ los valores medios de energía cinética y potencial, respectivamente.

Se cumple, en analogía con el caso clásico :

$$\langle T \rangle = - n * \langle V \rangle \quad [7.2.3]$$

que es la expresión del teorema del virial.

Si se trata de un potencial de Coulomb, $n = 1$ y se cumple :

$$\langle T \rangle = -\langle V \rangle \quad y \quad \langle E \rangle = \langle M \rangle \quad [7.2.4]$$

El teorema del virial se satisface, para una base determinada, en el punto estacionario. Según la calidad de la base, se satisfará con mayor o menor exactitud. Sin embargo, es condición necesaria pero no suficiente : que se cumpla el teorema del virial no garantiza que se trate de un punto estacionario. Además, el virial no presenta un valor estacionario en el punto de energía estacionaria, a menos que la base utilizada sea una buena aproximación a una base completa. Es por esta razón que no hemos obtenido resultados satisfactorios en las pruebas realizadas para optimizar exponentes intentando determinar los puntos estacionarios del virial.

El Método RHFR para Atomos Polielectrónicos

El teorema del virial ha sido utilizado en la construcción de técnicas de optimización de parámetros no lineales (Kim, 1967 ; Bagus, 1965 ; Goldman, 1987).

7.3 EL HAMILTONIANO POLIELECTRÓNICO

Para un sistema de N electrones, el hamiltoniano tiene la forma siguiente :

$$H = H_D + V \quad [7.3.1]$$

siendo H_D la suma de los hamiltonianos de Dirac h_D de los N electrones que incluye, por tanto, los términos de energía cinética, energía en reposo y energía potencial de interacción con el núcleo atómico. V es la interacción electrostática de Coulomb entre los electrones.

Con el fin de mejorar la precisión del cálculo, se desplaza la escala de energía en la cantidad $-mc^2$, de manera que en el hamiltoniano de Dirac de cada electrón se utiliza la matriz $\beta' = \beta - 1$ en lugar de la matriz β . Aunque con este cambio de escala todas las energías de biespinores ocupados son negativas, por abuso de lenguaje, nos referiremos a los estados o biespinores de energía positiva y a los de energía negativa, para diferenciar los estados o biespinores electrónicos de los positrónicos.

La inclusión en el hamiltoniano de otras correcciones que aparecen en desarrollos de perturbaciones, tales como el término de Breit, no parece aconsejable, por producir resultados inconsistentes (Bethe, 1957; Kim, 1967), aunque hay autores que son de distinta opinión (Quiney, 1987). Tampoco se tiene en cuenta el tamaño finito del núcleo, ni el movimiento de los núcleos, ni la estructura hiperfina, ni correcciones radiativas como el desplazamiento Lamb. En cualquier caso, todos estos términos deben o pueden ser

tratados como correcciones a la energía y por tanto calculados después de realizado el campo autocohiciente.

Merece la pena recordar que es muy difícil describir en mecánica cuántica relativista un sistema de varios electrones y que no es posible obtener un hamiltoniano que contenga las interacciones relativistas entre los electrones y con el núcleo de forma invariante bajo las transformaciones de Lorentz. Unicamente se pueden utilizar hamiltonianos que sean aproximados.

7.4 LAS FUNCIONES DE ONDA BIESPINORIALES POLIELECTRÓNICAS

Las funciones de onda de los estados de un átomo polielectrónico, se obtienen como producto antisimetrizado de biespinores ortonormales, de manera formalmente análoga a como se construyen en los cálculos clásicos, aunque aquí tenemos que considerar que el producto de dos biespinores queda definido tal como el producto directo de dos vectores. Cada biespinor está en este esquema construido a partir de un espinor superior o componente grande y un espinor inferior o componente pequeño. De esta manera, la función de onda polielectrónica construida a partir de N biespinores es un supervector de 2^N componentes. Cabe la posibilidad de construir cada biespinor con 4 componentes independientes, y entonces la función de onda tendría 4^N componentes, pero esta posibilidad no ha sido utilizada, ya que al tratar en los átomos un campo central, no hay ningún motivo para no poder utilizar espinores de dos componentes, cada uno de los cuales se caracterice por los valores de j , j_z y l .

En el esquema LCAB (Combinación Lineal de Biespinores Atómicos), se dispone de una base para los espinores

superiores, sobre la que se desarrollan los espinores superiores atómicos y de otra base para los espinores inferiores, que permite un desarrollo independiente de los espinores atómicos inferiores.

En el modelo de campo autocohiciente utilizado, hay completa libertad para que cualquier espinor inferior pueda combinarse con cualquier espinor superior y viceversa, en la construcción de los biespinores atómicos. También es posible diseñar un campo autocohiciente en que la combinación de espinores superiores y espinores inferiores se haga de forma restringida, aunque esta posibilidad no ha sido utilizada.

7.5 FORMAS ALTERNATIVAS PARA LAS FUNCIONES DE ONDA

Aunque lo habitual es construir las funciones de onda en la forma indicada anteriormente, hay otras posibilidades que recuerdan más fácilmente la estructura de las funciones de onda de Dirac.

Puede considerarse que la función de onda polielectrónica tiene una estructura similar a la de un biespinor (poliespinor):

$$\Theta = \Theta_L + \Theta_S \quad [7.5.1]$$

siendo Θ_L el producto antisimetrizado construido exclusivamente con los espinores superiores (poliespinor superior), es decir, es la función de onda clásica, y Θ_S puede describirse como una combinación lineal de determinantes construidos a partir de $N-i$ espinores superiores y los i espinores inferiores correspondientes a los i espinores superiores que no aparecen en el determinante, con $i=1,2,\dots,N$ (poliespinores inferiores). Habrá $2^N - 1$ de tales poliespinores

inferiores, que podrán combinarse con el poliespinor superior, dando lugar a un total de 2^N componentes.

La forma más simple de obtener el poliespinor inferior es la que se obtiene haciendo la aproximación :

$$\Theta_S = \pi \Theta_L / 2c \quad [7.5.2]$$

donde el operador de impulso π es un operador de N electrones :

$$\pi = \sum_{i=1}^N \pi_i = \sum_{i=1}^N \sigma p_i \quad [7.5.3]$$

Como los operadores π_i convierten un espinor superior en un espinor inferior, el poliespinor inferior es, en esta aproximación, una suma con igual coeficiente de cada uno de los determinantes que se pueden obtener a partir de poliespinor superior, por substitución de un sólo espinor superior por el correspondiente espinor inferior que se obtiene mediante el operador de impulso. En esta aproximación, los poliespinores inferiores obtenidos por substitución de más de un espinor superior no entran a formar parte de la función de onda.

7.6 EL CAMPO AUTOCOHERENTE RELATIVISTA

Como primera aproximación a los cálculos relativistas en átomos polielectrónicos, resulta conveniente adecuar a los esquemas relativistas el método que Roothaan y Bagus (Roothaan, 1963) desarrollaron para los cálculos atómicos clásicos.

El Método RHFR para Atomos Polielectrónicos

Este método es útil para efectuar el estudio de aquellos estados atómicos asociados a una única configuración, con una capa abierta como máximo para cada tipo de simetría. Es, en síntesis, un método monoconfiguracional.

Al hablar de los coeficientes de acoplamiento relativistas, ya se ha explicado en el apartado 6.1 porqué la expresión de la energía monoconfiguracional relativista es formalmente análoga a la de la energía monoconfiguracional no-relativista, lo que hace posible adaptar el método al nuevo tipo de cálculos.

La expresión de la energía relativista monoconfiguracional para uno de dichos estados, tiene la forma siguiente:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = & \sum_i N_i H_{ii} + \\ & \frac{1}{2} \sum_{i,j} N_i N_j [F^0(i,j) - \frac{1}{2} \sum_k A_{ijk} G^k(i,j)] - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j} N_i N_j [\sum_k J_{ijk} F^k(i,j) - \frac{1}{2} \sum_k K_{ijk} G^k(i,j)] \end{aligned} \quad [7.6.1]$$

o, en forma matricial :

$$\langle E \rangle = H^+ \cdot D_T + \frac{1}{2} D_T^+ \cdot J \cdot D_T - \frac{1}{2} D_O^+ \cdot K \cdot D_O \quad [7.6.2]$$

El primer término del sumando, en cualquiera de las dos expresiones, es la energía monoelectrónica (cinética, en reposo y potencial de interacción con los núcleos), mientras que el segundo término representa la energía de interacción entre los electrones en capas cerradas, y el tercero

representa la energía de interacción electrostática entre los electrones en las capas abiertas.

Los subíndices i y j se refieren a las capas y el índice k representa el orden del multipolo de la interacción electrostática. Los valores de k quedan determinados por los tipos de simetría de las capas i y j (Grant, 1961). N_i es el número de electrones que ocupan de la capa i .

Las integrales $F^k(i,j)$ y $G^k(i,j)$ son integrales radiales de repulsión e intercambio, respectivamente, entre las capas i y j (Slater, 1960) :

$$F^k(i,j) = \int du \cdot u^{-k+1} \int dv \cdot v^{k+2} \times \\ \times [\sum_{\alpha, \beta} \Gamma_{li}^\alpha(u) \Gamma_{li}^\alpha(u) \Gamma_{mj}^\beta(v) \Gamma_{mj}^\beta(v)] \\ [7.6.3]$$

$$G^k(i,j) = \int du \cdot u^{-k+1} \int dv \cdot v^{k+2} \times \\ \times [\sum_{\alpha, \beta} \Gamma_{li}^\alpha(u) \Gamma_{mj}^\alpha(u) \Gamma_{mj}^\beta(v) \Gamma_{li}^\beta(v)] \\ [7.6.4]$$

Los subíndices l y m representan las especies de simetría de las capas i y j , respectivamente. La integración de las funciones angulares de los biespinores para el estado requerido, está contenida en los coeficientes A_{lmn} , K_{lmn} y J_{lmn} : el resultado depende únicamente de las especies de simetría a las que pertenecen las capas i y j , y del orden del multipolo de la interacción eléctrica, n .

El Método RHFR para Atomos Polielectrónicos

En la expresión matricial [7.6.2], D_T y D_O son las matrices densidad total y de las capas abiertas, respectivamente, y H es la matriz del hamiltoniano monoelectrónico.

\mathcal{H} y \mathcal{U} son las hipermatrices de las integrales $P_{lpq,mrs}$ y $Q_{lpq,mrs}$ calculadas en la base inicial, respectivamente, que se detallan en el siguiente apartado.

En la expresión [7.6.1], los coeficientes A_{lmn} se refieren a las especies de simetría de todas las capas (abiertas o cerradas) que intervienen en el estado considerado, mientras que los coeficientes J_{lmn} y K_{lmn} , se refieren a las capas abiertas y sus valores varían según sea la simetría (valor del momento angular total) y la ocupación de dichas capas en el estado. Los coeficientes J_{lmn} y K_{lmn} , pueden representar a un sólo estado de la simetría considerada o pueden representar un valor promediado relativo a varios estados de la misma simetría, pero asociados todos a una misma configuración.

Los coeficientes A_{lmn} toman valores fijos, mientras que los coeficientes J_{lmn} y K_{lmn} deben ser calculados para cada estado en particular de una configuración dada. En los capítulos destinados al estudio de los coeficientes de acoplamiento y de interacción de configuraciones, se detallan las estructuras de los programas de cálculo utilizados para calcularlos de forma automática.

El principio variacional, aplicado a [7.6.1] ó [7.6.2], conduce a las ecuaciones del campo autocohiciente, obteniéndose dos pseudoecuaciones diferentes de valores propios (una para las capas cerradas y otra para las abiertas) :

$$F_C \ C = e S C$$

[7.6.5]

$$F_O \ C = e S C$$

siendo S la matriz de recubrimiento, C el vector propio y ϵ el valor propio. F_C y F_O son los operadores de Fock de las capas cerradas y abiertas respectivamente :

$$F_C = H + P + R_O$$

[7.6.6]

$$F_O = H + P - Q + R_C$$

siendo las matrices P y Q :

$$P = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{bmatrix} \cdot D_T$$

[7.6.7]

$$Q = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{bmatrix} \cdot D_O$$

y estando definidos para cada especie de simetría m :

$$R_{Cm} = [N_{Cm}/(N_{Cm} - N_{Om})] \sum_{i \in C} [s_{im} q_{im}^+ - q_{im} s_{im}^+]$$

[7.6.8]

$$R_{Om} = [N_{Om}/(N_{Cm} - N_{Om})] \sum_{i \in O} [s_{im} q_{im}^+ - q_{im} s_{im}^+]$$

$$s_{im} = S_m c_{im}$$

[7.6.9]

$$q_{im} = Q_m c_{im}$$

S_m es la submatriz de recubrimiento de la simetría m y c_{im} es el vector LCAB de la i -ésima capa de tal simetría. Los subíndices C y O hacen referencia a las capas cerradas y abiertas respectivamente.

7.7 ESTRUCTURA DE LAS INTEGRALES Y MATRICES

Si para todas las simetrías se utilizan bases formadas por espinores superiores y por espinores inferiores, pero

El Método RHFR para Atomos Polielectrónicos

sin incluir biespinores, las matrices y submatrices que aparecen en las anteriores expresiones tienen la forma :

$$\begin{aligned}
 S_m &= \begin{bmatrix} s_{LL} & 0 \\ 0 & s_{SS} \end{bmatrix} & T_m &= \begin{bmatrix} 0 & c\cdot\pi_{LS} \\ c\cdot\pi_{SL} & -2c^2 s_{SS} \end{bmatrix} \\
 V_m &= \begin{bmatrix} v_{LL} & 0 \\ 0 & v_{SS} \end{bmatrix} & H_m &= \begin{bmatrix} h_{LL} & h_{LS} \\ h_{SL} & h_{SS} \end{bmatrix}
 \end{aligned}
 \quad [7.7.1]$$

Además, las integrales $F^k(i,j)$ y $G^k(i,j)$, son nulas cuando los espinores referidos a un mismo electrón que aparecen como integrandos son de diferente tipo (es decir, si uno es espinor superior y el otro es espinor inferior). Esto es importante en el momento del cálculo y almacenamiento de las integrales $P_{lpq,mrs}$ y $Q_{lpq,mrs}$. Estas últimas integrales se relacionan con las radiales de repulsión e intercambio :

$$\begin{aligned}
 J_{lpq,mrs}^n &= \int du \cdot u^{-n+1} \int dv \cdot v^{n+2} \times \\
 &\times [\sum_{\alpha,\beta} \{ \Gamma_{lp}^\alpha(u) \Gamma_{lq}^\alpha(u) \Gamma_{mr}^\beta(v) \Gamma_{ms}^\beta(v) + \\
 &+ \Gamma_{mr}^\alpha(u) \Gamma_{ms}^\alpha(u) \Gamma_{lp}^\beta(v) \Gamma_{lq}^\beta(v) \}] \quad [7.7.2]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 K^n_{lpq,mrs} &= \frac{1}{2} \int du \cdot u^{-n+1} \int dv \cdot v^{n+2} \times \\
 &\times [\sum_{\alpha,\beta} \{ \Gamma^\alpha_{lp}(u) \Gamma^\alpha_{mr}(u) \Gamma^\beta_{lq}(v) \Gamma^\beta_{ms}(v) + \\
 &+ \Gamma^\alpha_{lq}(u) \Gamma^\alpha_{ms}(u) \Gamma^\beta_{lp}(v) \Gamma^\beta_{mr}(v) + \\
 &+ \Gamma^\alpha_{lp}(u) \Gamma^\alpha_{ms}(u) \Gamma^\beta_{lq}(v) \Gamma^\beta_{mr}(v) + \\
 &+ \Gamma^\alpha_{lq}(u) \Gamma^\alpha_{mr}(u) \Gamma^\beta_{lp}(v) \Gamma^\beta_{ms}(v) \}] \quad [7.7.3]
 \end{aligned}$$

según las siguientes expresiones :

$$P_{lpq,mrs} = J^0_{lpq,mrs} - \frac{1}{2} \sum_n A_{lmn} * K^n_{lpq,mrs} \quad [7.7.4]$$

$$Q_{lpq,mrs} = \sum_n J_{lmn} * J^n_{lpq,mrs} - \frac{1}{2} \sum_n K_{lmn} * K^n_{lpq,mrs}$$

y por consiguiente, si atendemos a la naturaleza de los espines (superior : L, inferior : S), que intervienen en tales integrales en la base inicial, tendremos las integrales no nulas (V) y nulas (0) siguientes :

ESPINORES p q r s	I N T E G R A L E S			
	$J^n_{lpq,mrs}$	$K^n_{lpq,mrs}$	$P_{lpq,mrs}$	$Q_{lpq,mrs}$
L L L L	V	V	V	V
L L L S	0	0	0	0
L L S S	V	0	V	V
L S L L	0	0	0	0
L S L S	0	V	V	V
L S S S	0	0	0	0
S S L L	V	0	V	V
S S L S	0	0	0	0
S S S S	V	V	V	V

Además, las integrales no nulas constan de un único sumando, en lugar de cuatro, ya que en la base inicial no tenemos biespinores con dos componentes, sino espinores superiores o inferiores con una única parte radial.

7.8 CÁLCULO DE LAS INTEGRALES

Las funciones utilizadas en las bases son STO o GTO. Las integrales radiales en las matrices de recubrimiento y de energía potencial de interacción con el núcleo, así como las integrales bielectrónicas de repulsión e intercambio, se calculan exactamente igual que se hace en los cálculos no-relativistas (Pitzer, 1982; Ruedenberg, 1966; Silver, 1968a, 1968b, 1971), si bien hay que tener en cuenta que las bases de los espinores inferiores contienen funciones no utilizadas en los cálculos clásicos (es decir, orbitales de tipo 1p, 2d, etc.).

En cuanto a las integrales de la matriz de energía cinética relativista, hay que considerar las integrales de la matriz de energía en reposo y las de operador de impulso relativista. Las primeras se obtienen directamente a partir de la matriz de recubrimiento S_{SS} , multiplicando por el factor $-2c^2$. Los elementos de matriz del operador de impulso relativista, $\sigma.p$, se pueden obtener a partir de la ecuación (Itzykson, 1980):

$$(\sigma.p)F(r)\Phi(ljm) = -i(\sigma.r/r)\{d/dr - [-1 \pm (j+\frac{1}{2})]/r\}F(r).\Phi(ljm)$$

$$\text{para } j = l \pm \frac{1}{2} \quad [7.8.1]$$

Si se utilizan STO (sin normalizar) :

$$|i\rangle = N_i \cdot r^{ni-1} \cdot \exp(-\epsilon_i r) \quad [7.8.2]$$

con los factores :

$$N_i = [\epsilon i^{2ni+1} / (2ni)!]^{1/2} \quad [7.8.3]$$

los elementos de matriz entre espinores vienen dados por la expresión :

$$\begin{aligned} \langle i | \sigma \cdot p | j \rangle &= \pi_{ij}^{\text{SL}} = \\ &= N_i \cdot N_j \cdot [2(ni + nj - 1)! / ((\epsilon_i + \epsilon_j)/2)^{(ni+nj)}] \times \\ &\times \{ (\epsilon_j \cdot ni - \epsilon_i \cdot nj) / (\epsilon_i + \epsilon_j) + k \cdot (J + \frac{1}{2}) \} \end{aligned} \quad [7.8.4]$$

siendo $|i\rangle$ un espinor inferior y $|j\rangle$ un espinor superior, ambos de la misma simetría. J es el momento angular total de la simetría y k determina el tipo de acoplamiento :

$$j = l + k \cdot \frac{1}{2} \quad [7.8.5]$$

Si se utilizan GTO (sin normalizar) :

$$|i\rangle = N_i \cdot r^{ni-1} \cdot \exp(-\epsilon_i \cdot r^2) \quad [7.8.6]$$

con los factores :

$$N_i = [\epsilon i^{(2ni+1)/2} / (2ni-1)!!]^{1/2} \quad [7.8.7]$$

los elementos de matriz entre los espinores, vienen dados por la expresión :

$$\begin{aligned} \langle i | \sigma \cdot p | j \rangle &= \pi_{ij}^{\text{SL}} = \\ &= N_i \cdot N_j \cdot \sqrt{\{ [4 / (\epsilon_i + \epsilon_j)]^{(ni+nj)} \} \times \text{gamma} \times (ni + nj - 2)!! \times} \\ &\times \{ (\epsilon_j \cdot ni - \epsilon_i \cdot nj) / \epsilon_{ij} + k \cdot (J + \frac{1}{2}) \} \end{aligned} \quad [7.8.8]$$

siendo el parámetro gamma :

$$\text{gamma} = 2 \quad \text{si } n_i + n_j \text{ es par}$$

[7.8.9]

$$\text{gamma} = 2/(2/\pi) \quad \text{si } n_i + n_j \text{ es impar}$$

7.9 CONTROL DE CONVERGENCIA DEL CÁLCULO SCF

El proceso iterativo SCF es controlado a fin de que si se produce alguna divergencia en el valor de la energía, el cálculo no prosiga. El concepto de divergencia se establece sobre el valor absoluto de la energía, ya que es bastante frecuente que se produzcan oscilaciones por encima y por debajo de la energía y que la convergencia se produzca por valores inferiores. Esto no es de extrañar, teniendo en cuenta que la energía no está acotada inferiormente.

También se puede proceder a una extrapolación de los biespinores atómicos, si realizado un número determinado de iteraciones todavía no ha convergido. No obstante, en algunos casos, la extrapolación de los coeficientes de los espinores inferiores, puede producir un cambio algo brusco en el valor de la energía e interpretarse como una divergencia del SCF.

Uno de los motivos que justifican en muchos casos la no convergencia del SCF o la convergencia no demasiado regular, parece residir en la redundancia de las bases utilizadas. La mayor parte de los cálculos efectuados lo han sido con bases de Slater. Algunas de las bases doble zeta de Slater son altamente redundantes, es decir, en las que hay casi duplicidad de exponentes. Puede verse, a título de ejemplo, la base doble zeta del cadmio, en la que los dos exponentes 2s, son extremadamente parecidos y los coeficientes correspondientes son excesivamente grandes (Clementi, 1974). Esta

duplicidad, que afecta a los exponentes de los espinores superiores, se ve agravada todavía más si se utilizan bases compensadas, en las que al haber un número relativamente alto de espinores inferiores, las dependencias funcionales o duplicidades de exponentes son todavía mayores.

La aparición de estas dependencias funcionales que se detectan especialmente en las bases de los espinores inferiores, pueden entenderse, si consideramos la forma en que se construyen las bases compensadas :

Consideremos un espinor superior de tipo Slater,

$$\Theta^L(n, \epsilon) = N(n, \epsilon) \cdot r^{n-1} \cdot \exp(-\epsilon \cdot r) \cdot \Omega^L(j, j_z, l) \quad [7.9.1]$$

y el espinor inferior que se obtiene a partir de él mediante el operador de impulso σp :

$$\sigma p = -i\sigma \hat{e} \{ d/dr + [1 \pm (j + \frac{1}{2})]/r \} \text{ para } l = j \pm \frac{1}{2} \quad [7.9.2]$$

$$\begin{aligned} i\sigma p \Theta^L(n, \epsilon) &= \{ (n-1)N(n, \epsilon) \cdot r^{n-2} - \epsilon \cdot N(n, \epsilon) \cdot r^{n-1} + \\ &+ [1 \pm (j + \frac{1}{2})] \cdot N(n, \epsilon) \cdot r^{n-1} \} \cdot \exp(-\epsilon \cdot r) \cdot \sigma \hat{e} \Omega^L(j, j_z, l) \end{aligned}$$

$$\text{para } l = j \pm \frac{1}{2} \quad [7.9.3]$$

Así pues, para un espinor superior $2s+$, el espinor inferior correspondiente es una combinación lineal de espinores $1p-$ y $2p-$. Estos dos espinores inferiores entrarán a formar parte de la base compensada que se utilice. Si se tienen dos espinores superiores $2s+$ ($s+(2, \epsilon)$ y $s+(2, \epsilon')$), en la base compensada estarán contenidos los cuatro espinores inferiores que se obtienen a partir de ellos, tal como

El Método RHFR para Atomos Polielectrónicos

se indica a continuación :

ESPINORES SUPERIORES

ESPINORES INFERIORES

$s+(2,\epsilon)$

$p-(1,\epsilon) \quad p-(2,\epsilon)$

$s+(2,\epsilon')$

$p-(1,\epsilon') \quad p-(2,\epsilon')$

Si los valores de los exponentes son parecidos, $\epsilon \approx \epsilon'$, podremos tener el siguiente desarrollo de Taylor en términos de los exponentes para los espinores inferiores :

$$p-(1,\epsilon') = p-(1,\epsilon) + (\epsilon' - \epsilon) \cdot [a.p-(1,\epsilon) + b.p-(2,\epsilon)] + T(2) \quad [7.9.4]$$

siendo a y b constantes determinadas en la derivación respecto a los exponentes y T(2) los términos residuales del truncamiento del desarrollo. De modo que si los valores de ϵ y ϵ' son parecidos, uno de los espinores inferiores de un exponente puede expresarse aproximadamente como combinación lineal de los dos espinores inferiores del otro exponente y por tanto, es fácil ver que es en los espinores inferiores donde pueden aparecer más fácilmente las dependencias lineales. También puede haber, por la misma razón, dependencias funcionales entre los espinores inferiores de los biespinores $2s+$ con los espinores inferiores de los biespinores $3s+$, lo que hace aumentar el problema de la redundancia de las bases.

De manera que, aunque la base de los espinores superiores no sea demasiado incorrecta, la de los espinores inferiores puede serlo, si al querer compensar esta base se utilizan funciones casi redundantes. Estas dependencias lineales entre espinores, pueden detectarse al hacer la descomposición de Cholesky (Carbó, 1976) de la matriz de recubrimiento, en que aparecen términos diagonales demasiado

pequeños. En tales casos deja de satisfacerse la prueba de la matriz inversa y la matriz de recubrimiento es casi-singular.

La existencia de dos o más espines demasiado parecidos, da lugar a la aparición de biespines atómicos que producen las oscilaciones de energía y que impiden la convergencia correcta. En tales casos, si se quiere, puede prescindirse de este problema, y dar un valor menor al criterio de convergencia. Se obtiene entonces un valor de la energía con menor precisión.

Obviamente, la forma más simple de evitar este problema es la de reducir el número de espines inferiores, lo que significa dejar de utilizar las bases compensadas construidas de la forma habitual. Si se eliminan adecuadamente los espines redundantes, el valor de la energía no debe prácticamente modificarse por ello. Sin embargo, puede ser difícil decidir cuáles son los espines que hay que quitar y cuáles los que deben permanecer en la base, para que desaparezcan de forma efectiva los inconvenientes mencionados.

7.10 CARACTERÍSTICAS DEL PROGRAMA DE CÁLCULO

El programa SCF monoconfiguracional para el cálculo de energías de estados relativistas, tiene las características y prestaciones siguientes :

Entrada de datos

En la entrada de datos se especifica :

- tipo de cálculo : relativista o límite no-relativista.

El Método RHFR para Atomos Polielectrónicos

- título de identificación del cálculo.
- número atómico, número de simetrías, número de capas cerradas para cada simetría, número de capas abiertas para cada simetría, ocupación de las capas abiertas para cada simetría.
- coeficientes de acoplamiento para el estado considerado.
- título de identificación de la base utilizada.
- tipo de base : Slater, gaussianas, Slater contraídas o gaussianas contraídas.
- número total de espinores y número de espinores inferiores para cada simetría.
- número cuántico principal y exponente de cada uno de los espinores si son espinores no contraídos, o número de funciones combinadas en cada espinor, factor de escala y exponentes y coeficientes de contracción, si se trata de espinores contraídos.

Integrales de un electrón

El cálculo de las matrices de recubrimiento, de energías potencial, cinética relativista, de energía en reposo y del hamiltoniano monoelectrónico se efectúa de acuerdo con lo discutido anteriormente. Como se trata de matrices simétricas, solamente se guarda el triángulo superior.

Se descompone mediante el procedimiento de Cholesky la matriz de recubrimiento, lo que permite, además, descubrir dependencias funcionales entre espinores y, si se

desea, no proseguir el cálculo. Esta transformación es necesaria para la diagonalización de los operadores de Dirac y de Fock.

Integrales de dos electrones

Se efectúa el cálculo y almacenamiento direccional de las integrales $P_{lpq,mrs}$ y $Q_{lpq,mrs}$. Solamente se guardan las integrales no nulas y se dispone de unos punteros que informan sobre las integrales nulas que no han sido almacenadas y que permiten recuperar cualquier integral que haya sido guardada. La recuperación es muy simple, ya que siempre que ha de hacerse es de forma secuencial.

Se evita la repetición de integrales por ordenación de los cuatro índices p,q,r y s (Nesbet, 1963; Wilson, 1987).

Inicio del Campo Autocoherente

Se realiza la transformación de Cholesky del hamiltoniano monoelectrónico y la diagonalización del hamiltoniano transformado para obtener los biespinores atómicos iniciales: en primer lugar se procede a la tridiagonalización (Wilkinson, 1971, pág. 212) del hamiltoniano transformado, seguido de la diagonalización de la matriz tridiagonal con el método 'QL' implícito (Wilkinson, 1971, pág. 241) y se prosigue con la transformación inversa de la tridiagonalización y por último con la transformación de Cholesky de los vectores propios.

En cuanto a los vectores propios obtenidos, hay que seleccionar los biespinores adecuados (los de energía positiva o de estados electrónicos) teniendo en cuenta el número de espinores inferiores contenidos en la base y prescindir de los biespinores de energía negativa, que se obtienen inevitablemente junto con los primeros.

Ciclo del Campo Autocoherente Monoconfiguracional

El ciclo SCF procede de la forma siguiente :

- Se realiza el cálculo de las matrices densidad total D_T y densidad de capa abierta D_O , de las matrices auxiliares P , Q , s_{im} y q_{im} necesarias y de los operadores de Fock de capa cerrada F_C y de capa abierta F_O , así como del valor de la energía a partir de dichas matrices densidad. Solamente se guarda el triángulo superior de las matrices simétricas. En las matrices densidad, los elementos no diagonales acumulan el valor correspondiente al triángulo inferior.
- Se diagonalizan los operadores de Fock para obtener los biespinores de capa cerrada, y el biespinor de la capa abierta, si la hay. Solamente se guardan los biespinores ocupados. El proceso es análogo al realizado con el hamiltoniano monoelectrónico.
- Las pruebas de convergencia del proceso iterativo, a partir de la variación de la matriz densidad y de la variación relativa de energía entre dos iteraciones consecutivas, permiten decidir sobre la continuación o finalización correcta del cálculo. La prueba de divergencia de la energía permite finalizar un cálculo no convergente. Se efectúa una extrapolación cada número determinado de iteraciones. Si la extrapolación no produce un cambio brusco de energía, se continúan las iteraciones.

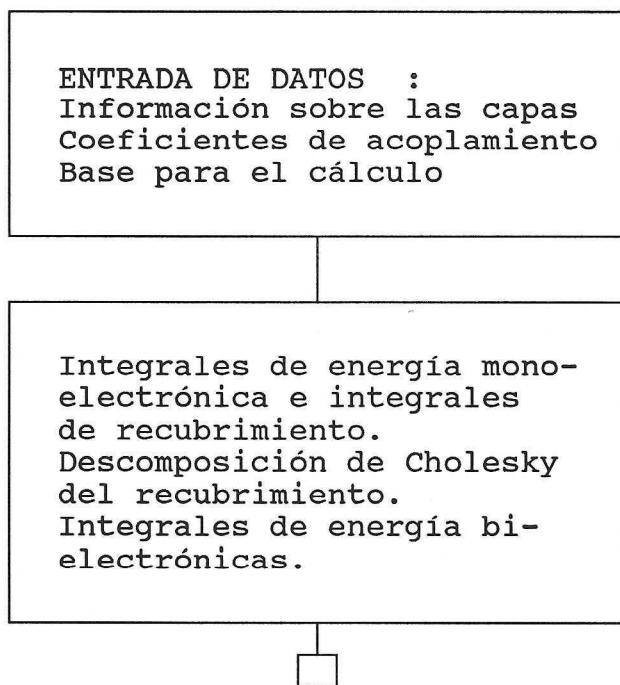
Obtención de resultados finales

Una vez conseguida la convergencia del proceso iterativo, se calculan los valores de energía cinética, potencial, coeficiente del virial relativista, así como los valores esperados de $1/r$ y r^{**2} para cada biespinor.

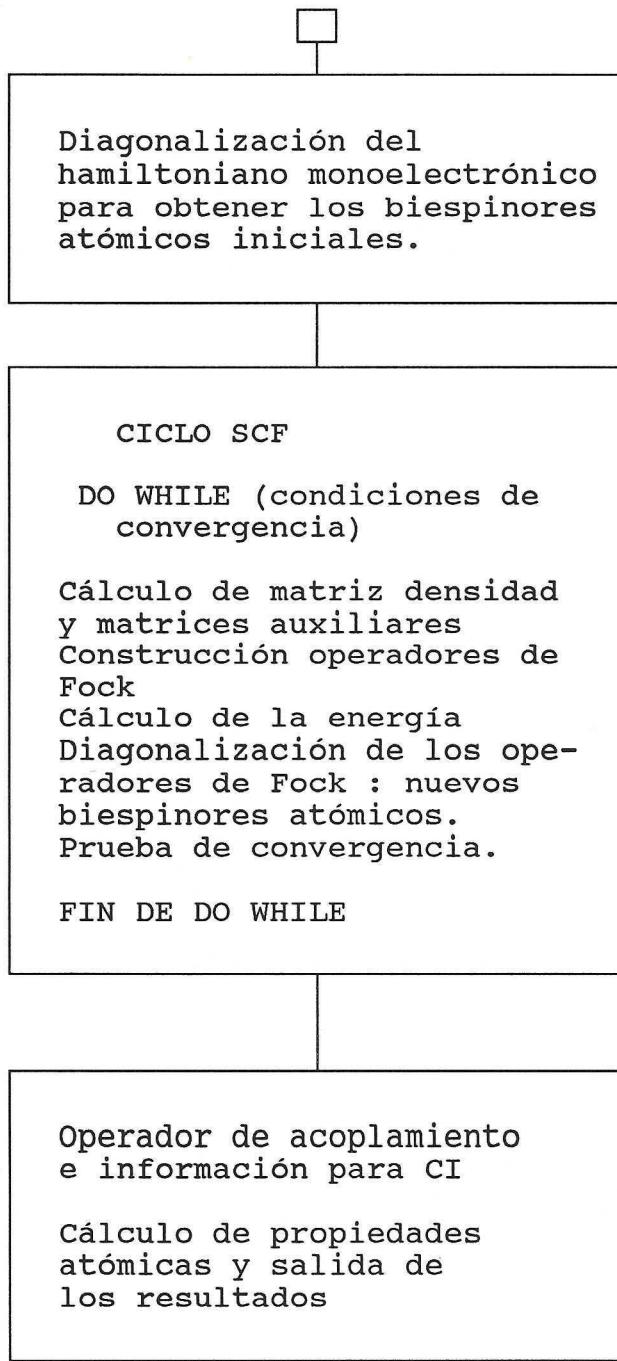
Se construye el operador de acoplamiento (Carbó, 1978) a partir de los operadores de Fock y de los biespinores de la última iteración, se diagonaliza para obtener el conjunto completo de biespinores (ocupados y virtuales de energía positiva y de energía negativa) y se almacenan en un fichero utilizable por el programa de cálculo de interacción de configuraciones. Del operador de acoplamiento solamente se construye la parte correspondiente a gradiente nulo, ya que al utilizar vectores del SCF convergido, la parte del operador dependiente de la condición de hermiticidad de los multiplicadores de Lagrange, es automáticamente nula.

Los resultados se guardan en un fichero y se finaliza el cálculo.

7.10.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA SCF



El Método RHFR para Atomos Polielectrónicos



7.11 PROGRAMAS AUXILIARES AL CAMPO AUTOCOHERENTE

Los cálculos SCF, según este método, necesitan de algún programa auxiliar que efectúe el cálculo automático de los coeficientes de acoplamiento relativistas. Estos programas auxiliares son dos : uno de ellos (apartado 6) se ha

realizado específicamente para estos cálculos y el otro es el programa de interacción de configuraciones relativista (apartado 10) que también los calcula en aquellos casos en se cumplen las condiciones específicas del método.

7.12 POSIBILIDADES DE CÁLCULO DEL CAMPO AUTOCOHERENTE

Además de poder calcular las energías de aquéllos estados que cumplen las condiciones exigidas por el método, el programa nos permite obtener unos biespinores SCF, que pueden ser utilizados para el cálculo de energías mediante interacción de configuraciones de otros estados de la misma configuración y de la misma o de diferente simetría, que no puedan ser tratados con un método monoconfiguracional. Son evidentemente preferibles los biespinores SCF, que los que obtienen directamente a partir de la diagonalización del hamiltoniano monoelectrónico.

El programa se puede transformar en una subrutina del programa de optimización de exponentes mediante métodos como el Simplex o el Newton cuadrático.

7.13 EL LIMITE NO-RELATIVISTA

El límite no-relativista se calcula efectuando un cálculo SCF con el valor $c = 100.000$ para la velocidad de la luz. La energía relativista residual es insignificante ya para este valor de la velocidad de la luz. La corrección relativista se calcula como diferencia entre la energía relativista ($c \approx 137$) y la del límite no-relativista, ambos cálculos realizados en la misma base. Sin embargo, es preferible calcular las correcciones relativistas en la forma que se discute en los apartados 9.5 y 9.6, dedicados a la optimización de las bases relativistas.

7.14 ESTADOS ACCESIBLES Y NO ACCESIBLES AL MÉTODO

Hay que aclarar para qué y a cuántos estados se puede aplicar el método monoconfiguracional, comparar la situación con la de los cálculos clásicos y ver cómo se puede trascender el método monoconfiguracional.

Como ejemplo, consideremos el átomo de Cromo y su configuración clásica $K(2)L(8)3s^23p^64s^13d^5$, que origina los siguientes estados :

$^3I, ^1I, ^3H, ^1H, ^5G, ^3G(3), ^1G(2), ^5F, ^3F(3), ^1F(2),$

$^5D, ^3D(4), ^1D(3), ^5P, ^3P(2), ^1P$

que en total son 28 estados y 504 microestados. Los estados que no pueden ser calculados con el método monoconfiguracional clásico son aquellos que son degenerados respecto a la simetría, como por ejemplo, los tripletes G, triplemente degenerados. Sin embargo, se puede calcular para estos tres estados una energía promediada. En esta configuración, el estado fundamental clásico tiene la simetría del heptuplete-S, con el único valor de $J = 3$.

Estos mismos estados son los que se correlacionan con las siguientes subconfiguraciones y estados relativistas :

- configuración : $K(2)L(8)3s+^23p-^23p+^44s+^13d-^43d+^1$
- Estados :

J	Número de estados
2	1
3	1

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

- configuración : K(2)L(8)3s+²3p-²3p+⁴4s+¹3d-³3d+²
- Estados :

J	Número de estados
0	1
1	3
2	4
3	4
4	3
5	2
6	1

- configuración : K(2)L(8)3s+²3p-²3p+⁴4s+¹3d-²3d+³
- Estados :

J	Número de estados
0	2
1	5
2	7
3	7
4	6
5	4
6	2
7	1

- configuración : K(2)L(8)3s+²3p-²3p+⁴4s+¹3d-¹3d+⁴
- Estados :

J	Número de estados
0	1
1	3
2	4
3	4
4	3
5	2
6	1

El Método RHFR para Atomos Polielectrónicos

- configuración : $K(2)L(8)3s^23p^23p^44s^13d^03d^5$
- Estados :

J	Número de estados
2	1
3	1

En total, hay 8 tipos de simetría (con valores $J = 0, 1, 2, \dots, 7$) que contienen en 74 estados los 504 microestados anteriores. El único estado accesible al cálculo con un método monoconfiguracional, es el de simetría $J = 7$, puesto que es el único de los 74 estados que no está degenerado respecto a la simetría. Clásicamente es un término de la estructura fina del triplete-I, de manera que en el límite no-relativista, la energía de este estado es la del referido estado clásico.

7.15 ENERGIAS PROMEDIADAS

Para el cromo, el cálculo de energías de estados puros ofrece un aspecto bastante incómodo. Para otros átomos o configuraciones puede ser que no haya ningún estado accesible al método. Sin embargo, es posible calcular energías promediadas. El promedio de energías puede hacerse para diferentes grupos de estados. Puede hacerse para todos los estados con un tipo de simetría determinado. Por ejemplo, se puede calcular una energía promediada de los siete estados de simetría $J = 3$ que se originan con la tercera configuración relativista. Sólo es necesario efectuar un cálculo SCF si se utilizan los coeficientes de acoplamiento promediados entre estos siete estados. No es correcto calcular por separado las energías de los siete estados, (que además,

son arbitrarios), utilizando siete conjuntos diferentes de coeficientes de acoplamiento, ya que no es posible entonces asegurar la ortogonalidad de los estados.

También se podría calcular un promedio de energías para la simetría $J = 3$, a partir de los todos los estados de las diferentes configuraciones. Entonces sería necesario efectuar cinco cálculos SCF, uno para cada promedio en cada configuración. El promedio así realizado, al contener todos los estados de esa simetría, sería referible, en el límite no-relativista, a un promedio clásico realizado sobre los términos multiplete de cada estado con $J = 3$.

7.15.1 EL PROMEDIO GENERALIZADO DE ENERGÍA

La forma más general (Desclaux, 1973) es la de efectuar un promedio entre todos los estados, teniendo en cuenta todas las configuraciones y todas las simetrías generadas en cada configuración. Las energías que intervienen en el promedio se ponderan de acuerdo con el número de estados que representa cada energía y la degeneración $(2J+1)$ respecto del momento angular total J , de cada uno de los estados.

Esta forma más general es la que permite comparar la energía promediada en el límite no-relativista con la energía clásica, promediada también sobre todos los estados clásicos. Es decir, la energía promediada clásica entre los 504 microestados de los 28 estados clásicos del cromo, debe coincidir en el límite no-relativista con la energía promediada entre los 504 microestados de los 74 estados relativistas del mismo átomo.

$$\text{ENERGÍA promedio general} = \sum w_i E^i_{\text{av}} \quad [7.15.1.1]$$

El Método RHFR para Atomos Polielectrónicos

siendo w_i el cociente entre el número de estados que contiene la configuración i -ésima y el número de estados total y E_{av}^i la energía promediada entre todos los estados de la mencionada configuración.

De esta misma forma se puede calcular una corrección relativista promediada, como diferencia de las energías promediadas relativista y del límite no-relativista.

Los cálculos presentados para los elementos de transición de los períodos cuarto y quinto, han sido realizados en las configuraciones que intervienen en el promedio generalizado.

El sentido de calcular un promedio de energía, parte del hecho de que los cálculos de campo autocohérante están hechos utilizando el acoplamiento jj , aunque el acoplamiento LS es el que domina en los átomos menos pesados, de manera que se hace necesario utilizar un promedio sobre las subconfiguraciones jj que se originan a partir de una determinada configuración LS . Esto es lo que se hace aproximadamente al definir el promedio generalizado. De todas formas, el promedio debería hacerse de forma más correcta, utilizando el método de campo autocohérante multiconfiguracional (Okada, 1989).

7.16 LOS ESTADOS NO ACCESIBLES AL MÉTODO MONOCONFIGURACIONAL

La imposibilidad de poder aplicar el método monoconfiguracional al cálculo de muchos de los estados atómicos, se debe al desdoblamiento de simetría que se produce al pasar de la descripción no-relativista a la relativista. De ello hablaremos en los apartados 10 (CI) y 11 (MC).

El cálculo de energías relativistas (o límite no-relativistas) para los estados no accesibles al método monoconfiguracional, puede realizarse utilizando otro método que permita tratar conjuntamente todos los estados degenerados respecto de la simetría. Los programas desarrollados para este fin permiten calcular energías atómicas :

- Utilizando unos vectores SCF de cualquier estado (puro o de un estado promedio) para realizar un cálculo de Interacción de Configuraciones. Sólo es necesario escoger las configuraciones que interesen al cálculo que se desea realizar. Así obtenemos la energía de cada estado. Si se utiliza el número mínimo de configuraciones, el promedio de energías continúa siendo el mismo que el que se obtiene con el método monoconfiguracional.
- Optimizando la energía de cada estado por separado, a partir de los resultados de la interacción de configuraciones, mediante un cálculo multiconfiguracional, en que se optimicen los coeficientes CI y los coeficientes LCAB simultáneamente.

8. ENERGÍAS RELATIVISTAS DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN DE LOS PERÍODOS CUARTO Y QUINTO

Se han calculado las energías relativista y límite no-relativista de los estados relativistas necesarios para poder calcular el promedio generalizado de energía de los elementos de transición de los períodos cuarto y quinto. Las configuraciones clásicas a partir de las que se generan las subconfiguraciones relativistas, así como los estados clásicos y la correspondiente estructura fina de cada uno de ellos, el número total de microestados, el momento angular total de los estados que se pueden calcular con SCF monoconfiguracional y el estado clásico al que convergen en el límite no-relativista, se especifican en el siguiente apartado. En las tablas 8.I y 8.II se muestran los valores de los promedios generalizados de energía relativista (columna E.R.) y del límite no-relativista (columna E.L.N.R.) para estos elementos, en bases single zeta y doble zeta, así como los valores promediados de las correcciones relativistas (columna C.R.), comparados con los datos por Desclaux (columna C.R.(D)) (Desclaux, 1973). Por último, las configuraciones relativistas, con los estados y energías en las mencionadas bases, se encuentran en el apéndice B.

Las bases utilizadas, son bases compensadas construidas a partir de las funciones Single Zeta de Clementi y Roetti, para los períodos cuarto y quinto, de las funciones Doble Zeta de los mismos autores para el período cuarto y de las funciones Doble Zeta de Clementi y Roetti, modificadas por interpolación, para el período quinto. Esta interpolación la hemos efectuado a fin de evitar redundancia en las bases, especialmente en las de los espinores inferiores.

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

8.1 CONFIGURACIONES Y ESTADOS

* 21, ESCANDIO, Sc.

Configuración clásica : K(2)L(8)3s²3p⁶4s²3d¹

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
2D	1	3/2, 5/2

Nº Microestados : 10

ESTADOS SCF	ESTADO LIMITE NO-RELATIVISTA
3/2, 5/2	2D

* 22, TITANIO, Ti.

Configuración clásica : K(2)L(8)3s²3p⁶4s²3d²

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
1G	1	4
3F	1	2, 3, 4
1D	1	2
3P	1	0, 1, 2
1S	1	0

Nº Microestados : 45

ESTADOS SCF	ESTADO LIMITE NO-RELATIVISTA
1	3P
3	3F

* 23, VANADIO, V.

Configuración clásica : K(2)L(8)3s²3p⁶4s²3d³

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
2H	1	9/2, 11/2
2G	1	7/2, 9/2
4F	1	3/2, 5/2, 7/2, 9/2
2F	1	5/2, 7/2
2D	2	3/2, 5/2

Energías Relativistas de los Elementos de Transición

* 23, VANADIO, V. (cont.)

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
4P	1	1/2, 3/2, 5/2
2P	1	1/2, 3/2

Nº Microestados : 120

ESTADOS SCF	ESTADO LIMITE NO-RELATIVISTA
-------------	------------------------------

11/2	2H
------	----

* 24, CROMO, Cr.

Configuración clásica : K(2)L(8)3s²3p⁶4s¹3d⁵

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
3I	1	5, 6, 7
1I	1	6
3H	1	4, 5, 6
1H	1	5
5G	1	2, 3, 4, 5, 6
3G	3	3, 4, 5
1G	2	4
5F	1	1, 2, 3, 4, 5
3F	3	2, 3, 4
1F	2	3
5D	1	0, 1, 2, 3, 4
3D	4	1, 2, 3
1D	3	2
5P	1	1, 2, 3
3P	2	0, 1, 2
1P	1	1
7S	1	3
5S	1	2
3S	1	1
1S	1	0

Nº Microestados : 504

ESTADOS SCF	ESTADO LIMITE NO-RELATIVISTA
-------------	------------------------------

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

* 25, MANGANESO, Mn.

Configuración clásica : $K(2)L(8)3s^23p^64s^23d^5$

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
2I	1	11/2, 13/2
2H	1	9/2, 11/2
4G	1	5/2, 7/2, 9/2, 11/2
2G	2	7/2, 9/2
4F	1	3/2, 5/2, 7/2, 9/2
2F	2	5/2, 7/2
4D	1	1/2, 3/2, 5/2, 7/2
2D	3	3/2, 5/2
4P	1	1/2, 3/2, 5/2
2P	1	1/2, 3/2
6S	1	5/2
2S	1	1/2

Nº Microestados : 252

ESTADOS SCF ESTADO LIMITE NO-RELATIVISTA

13/2	2I
------	----

* 26, HIERRO, Fe.

Configuración clásica : $K(2)L(8)3s^23p^64s^23d^6$

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
1I	1	6
3H	1	4, 5, 6
3G	1	3, 4, 5
1G	2	4
3F	2	2, 3, 4
1F	1	3
5D	1	0, 1, 2, 3, 4
3D	1	1, 2, 3
1D	2	2
3P	2	0, 1, 2
1S	2	0

Nº Microestados : 210

ESTADOS SCF ESTADO LIMITE NO-RELATIVISTA

NINGUNO

Energías Relativistas de los Elementos de Transición

* 27, COBALTO, Co.

Configuración clásica :K(2)L(8)3s²3p⁶4s²3d⁷

Ver : VANADIO

* 28, NIQUEL, Ni.

Configuración clásica :K(2)L(8)3s²3p⁶4s²3d⁸

Ver : TITANIO

* 29, COBRE, Cu.

Configuración clásica :K(2)L(8)3s²3p⁶4s¹3d¹⁰

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
---------	------------	---------------------

2S	1	1/2
----	---	-----

Nº Microestados : 2

ESTADOS SCF	ESTADO LIMITE NO-RELATIVISTA
-------------	------------------------------

1/2	2S
-----	----

* 30, CINC, Zn.

Configuración clásica :K(2)L(8)3s²3p⁶4s²3d¹⁰

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
---------	------------	---------------------

1S	1	0
----	---	---

Nº Microestados : 1

ESTADOS SCF	ESTADO LIMITE NO-RELATIVISTA
-------------	------------------------------

0	1S
---	----

* 39, ITRIO, Y.

Configuración clásica :K(2)L(8)M(18)4s²4p⁶5s²4d¹

Ver : ESCANDIO

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

* 40, ZIRCONIO, Zr.

Configuración clásica :K(2)L(8)M(18)4s²4p⁶5s²4d²

Ver : TITANIO

* 41, NIOBIO, Nb.

Configuración clásica :K(2)L(8)M(18)4s²4p⁶5s¹4d⁴

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
2I	1	11/2, 13/2
4H	1	7/2, 9/2, 11/2, 13/2
2H	1	9/2, 11/2
4G	1	5/2, 7/2, 9/2, 11/2
2G	3	7/2, 9/2
4F	2	3/2, 5/2, 7/2, 9/2
2F	3	5/2, 7/2
6D	1	1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2
4D	2	1/2, 3/2, 5/2, 7/2
2D	3	3/2, 5/2
4P	2	1/2, 3/2, 5/2
2P	2	1/2, 3/2
2S	2	1/2

Nº Microestados : 420

ESTADOS SCF	ESTADO LIMITE NO-RELATIVISTA
-------------	------------------------------

NINGUNO

* 42, MOLIBDENO, Mo.

Configuración clásica :K(2)L(8)M(18)4s²4p⁶5s¹4d⁵

Ver : CROMO

* 43, TECNECIO, Tc.

Configuración clásica :K(2)L(8)M(18)4s²4p⁶5s²4d⁵

Ver : MANGANESO

Energías Relativistas de los Elementos de Transición

* 44, RUTENIO, Ru.

Configuración clásica : $K(2)L(8)M(18)4s^24p^65s^14d^7$

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
3H	1	4,5,6
1H	1	5
3G	1	3,4,5
1G	1	4
5F	1	1,2,3,4,5
3F	2	2,3,4
1F	1	3
3D	2	1,2,3
1D	2	2
5P	1	1,2,3
3P	2	0,1,2
1P	1	1

Nº Microestados : 240

ESTADOS SCF ESTADO LIMITE NO-RELATIVISTA

6 3H

* 45, RODIO, Rh.

Configuración clásica : $K(2)L(8)M(18)4s^24p^65s^14d^8$

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
2G	1	7/2,9/2
4F	1	3/2,5/2,7/2,9/2
2F	1	5/2,7/2
2D	1	3/2,5/2
4P	1	1/2,3/2,5/2
2P	1	1/2,3/2
2S	1	1/2

Nº Microestados : 90

ESTADOS SCF ESTADO LIMITE NO-RELATIVISTA

NINGUNO

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

* 46, PALADIO, Pd.

Configuración clásica :K(2)L(8)M(18)4s²4p⁶5s⁰4d¹⁰

ESTADOS	Nº ESTADOS	ESTRUCTURA FINA (J)
---------	------------	---------------------

1S	1	0
----	---	---

Nº Microestados : 1

ESTADOS SCF	ESTADO LIMITE NO-RELATIVISTA
-------------	------------------------------

0	1S
---	----

* 47, PLATA, Ag.

Configuración clásica :K(2)L(8)M(18)4s²4p⁶5s¹4d¹⁰

Ver : COBRE

* 48, CADMIO, Cd.

Configuración clásica :K(2)L(8)M(18)4s²4p⁶5s²4d¹⁰

Ver : CINC

Energías Relativistas de los Elementos de Transición

**TABLA 8.I. ELEMENTOS DE TRANSICIÓN DE LOS PERÍODOS
CUARTO Y QUINTO. PROMEDIO GENERALIZADO DE
ENERGÍA (a.u.) EN BASE SINGLE ZETA**

	-E.L.N.R.	-E.R.	-C.R.	-C.R. (D)
Sc d1	758.40	761.91	3.51	3.64
Ti d2	846.77	851.05	4.28	4.45
V d3	940.87	946.04	5.17	5.38
Cr d5s1	1040.29	1046.48	6.19	6.46
Mn d5	1146.79	1154.15	7.36	7.69
Fe d6	1258.89	1267.57	8.68	9.10
Co d7	1377.24	1387.42	10.18	10.69
Ni d8	1501.98	1513.84	11.86	12.48
Cu d10s1	1632.34	1646.06	13.72	14.50
Zn d10	1771.15	1786.98	15.83	16.77

Y d1	3324.78	3372.42	47.64	52.08
Zr d2	3531.28	3584.19	52.91	58.12
Nb d4s1	3745.02	3803.65	58.63	64.66
Mo d5s1	3966.59	4031.38	64.79	71.77
Tc d5s2	4195.82	4267.22	71.40	79.50
Ru d7s1	4431.95	4510.45	78.50	87.81
Rh d8s1	4675.91	4762.03	86.12	96.81
Pd d10s0	4926.92	5021.16	94.24	106.48
Ag d10s1	5186.82	5289.75	102.93	116.93
Cd d10s2	5454.19	5566.37	112.18	128.20

**TABLA 8.II. ELEMENTOS DE TRANSICIÓN DE LOS PERÍODOS
CUARTO Y QUINTO. PROMEDIO GENERALIZADO DE
ENERGÍA (a.u.) EN BASE DOUBLE ZETA**

	-E.L.N.R.	-E.R.	-C.R.	-C.R. (D)
Sc d1	759.73	763.33	3.60	3.64
Ti d2	848.35	852.75	4.40	4.45
V d3	942.77	948.10	5.33	5.38
Cr d5s1	1043.07	1049.44	6.37	6.46
Mn d5	1149.57	1157.16	7.59	7.69
Fe d6	1262.21	1271.19	8.98	9.10
Co d7	1381.21	1391.74	10.53	10.69
Ni d8	1506.70	1518.98	12.28	12.48
Cu d10s1	1638.75	1652.99	14.24	14.50
Zn d10	1777.67	1794.12	16.45	16.77

Y d1	3331.65	3382.19	50.54	52.08
Zr d2	3538.93	3595.27	56.34	58.12
Nb d4s1	3753.45	3816.01	62.56	64.66
Mo d5s1	3975.33	4044.73	69.40	71.77
Tc d5s2	4204.57	4281.32	76.75	79.50
Ru d7s1	4441.41	4526.04	84.63	87.81
Rh d8s1	4685.79	4778.95	93.16	96.81
Pd d10s0	4937.84	5040.14	102.30	106.48
Ag d10s1	5197.64	5309.88	112.24	116.93
Cd d10s2	5465.10	5588.08	122.98	128.20

9. OPTIMIZACIÓN DE BASES RELATIVISTAS

La calidad del punto estacionario obtenido en el campo autocohiciente depende de la calidad de la base utilizada. Para mejorar el resultado es posible utilizar bases más extensas. Sin embargo, las matrices y, principalmente las hipermatrices asociadas al cálculo de la energía bielectrónica, aumentan rápidamente de dimensión y hacen imposible el cálculo cuando hay una limitación en la cantidad de memoria disponible. El almacenamiento de tales integrales en soporte magnético puede resolver este inconveniente, pero sólo hasta un cierto punto.

Las bases utilizadas en los cálculos son normalmente las bases compensadas, que pueden obtenerse a partir de los exponentes optimizados en los cálculos clásicos. Si las bases no son demasiado extensas, parece preferible una reoptimización relativista de los exponentes.

No obstante, la reoptimización relativista, presenta aumentados todos los inconvenientes de la optimización clásica :

- Supone un tiempo de cálculo apreciablemente grande en comparación con el de la equivalente optimización clásica. Esto se debe a las dimensiones de las bases relativistas : mientras que una base single zeta clásica para el Kriptón consta de 4 exponentes de tipo s, 3 de tipo p y 1 de tipo d, la correspondiente base relativista compensada consta de 11 exponentes de tipo s+, 9 de tipo p-, 8 de tipo p+, 3 de tipo d- y 2 de tipo d+.

- Además, parece que algunos de los exponentes, especialmente los de los espines inferiores, pueden variar dentro de unos márgenes relativamente amplios, sin que por ello se vea afectado el valor de la energía. Esto podría estar ligado al hecho de que no sean necesarios tantos espines inferiores para describir el espacio funcional de los espines inferiores como los que hay en las bases compensadas. Esta suposición parece confirmarse cuando algunos cálculos, en principio bien condicionados, acaban convergiendo hacia puntos en los que algunos de los exponentes de los espines inferiores son demasiado parecidos en valor. Por supuesto que la existencia de dependencias funcionales entre exponentes produce una convergencia bastante lenta e irregular del cálculo. En algunos casos, dos exponentes pueden hacerse casi iguales, de manera que aparecen los típicos problemas asociados con la existencia de duplicidades en la base, que impiden la convergencia del cálculo. No es aconsejable rebajar el criterio de convergencia, porque si no hay suficiente precisión en el cálculo de la energía, los valores del gradiente y de la matriz hessiana obtenidos por diferencias de energía, pueden carecer de significado numérico e invalidar el proceso de optimización.

- También puede ocurrir que si la optimización no se hace de la forma conveniente, o si se parte de un punto no demasiado próximo al punto estacionario, se acabe convergiendo en un punto con una energía demasiado baja o demasiado alta, aunque con un valor del coeficiente de virial muy próximo al correcto : esto es debido a que alguno de los espines inferiores deja de compensar correctamente al que sería su spinor superior y pasa a compensar otro spinor superior diferente. Así pues, se pueden obtener puntos estacionarios no demasiado correctos, si algún exponente se descompensa durante el cálculo. Aunque esto es fácil de ver, porque el exponente descompensado adquiere un valor

apreciablemente mayor o apreciablemente menor del que tiene al iniciar el cálculo, es difícil de evitar. Si en la base incorrectamente optimizada se prescinde de este exponente, el valor de la energía no se modifica.

- Como la optimización requiere el cálculo de energías en puntos que pertenezcan al entorno de uno dado, es necesario seleccionar correctamente el radio de este entorno, ya que si es demasiado grande, el campo autocohérente puede converger hacia un estado electrónico diferente, mientras que si es demasiado pequeño, puede ocurrir que las diferencias de energía entre dos puntos vecinos no sean significativas .

9.1 MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN Y SU UTILIZACIÓN.

BASES COMPENSADAS

Los métodos que se pueden utilizar, dependen del tipo de optimización que se quiera llevar a cabo.

Para evitar algunos de los problemas anteriormente mencionados y relacionados con la descompensación de los biespinores superiores con algunos espinores inferiores, puede procederse optimizando los exponentes de los espinores superiores exclusivamente, pero manteniendo siempre compensada la base, es decir, se trata de hallar un punto estacionario condicionado en el que cada espinor superior se mantiene compensado con los espinores inferiores correspondientes y con iguales exponentes.

Es posible pensar en estas condiciones, que el punto estacionario está caracterizado en realidad como un mínimo, ya que se trata de una base compensada. De hecho una base compensada da, en el límite no-relativista, la energía clásica. Es decir, en el límite no-relativista el operador

de Hamilton se transforma en un operador de tipo Pauli, acotado inferiormente. Pero si la base no es completa y la optimización no se hace en el límite no-relativista, sino que se trata de una optimización relativista propiamente dicha, no se puede asegurar que el punto estacionario sea realmente un mínimo, o al menos que si es un mínimo sea una cota superior de la energía exacta.

Si se quiere intentar buscar un mínimo, puede realizarse la optimización con un método Simplex, que sencillamente busca los puntos de menor energía. Converge siempre que haya un mínimo, pero el procedimiento es muy lento. Se optimizan simultáneamente todos los exponentes.

Otra alternativa para la optimización de bases compensadas, es la de utilizar un método Newton cuadrático (Newton-Raphson). Además, no es necesario en este caso hacer ninguna suposición sobre la naturaleza del punto estacionario : el método Newton cuadrático converge hacia un punto estacionario. Este método es mucho más rápido que el anterior, pero necesita un punto de partida no demasiado lejano al punto buscado. El método optimiza en cada paso todos los exponentes que pertenecen a una simetría concreta.

El programa de optimización de bases compensadas utiliza de hecho ambos métodos : se inicia con el Newton-Raphson y en caso de que falle la optimización porque algún exponente vaya a tomar valores negativos, se procede a reconstruir un nuevo punto inicial con el método Simplex y continuar la optimización con el Newton-Raphson.

9.2 OPTIMIZACIÓN COMPLETA

La optimización de todos los exponentes (de espines superiores e inferiores) es mucho más lenta y difícil por las razones antes explicadas.

El método que se utiliza para este tipo de optimización es el Newton cuadrático. Al tratarse aquí de un punto estacionario no caracterizado como mínimo (o máximo) debido a los dos tipos de exponentes a optimizar, los métodos como el Simplex no son aplicables.

Si se efectúa la optimización de manera que en cada paso se optimicen todos los exponentes (superiores e inferiores) que pertenecen a una simetría determinada es fácil, si el punto de partida no es muy bueno, caer en un punto estacionario con algún exponente descompensado, incluso en bases pequeñas. Es necesario probar distintos puntos iniciales para asegurarse de que el punto estacionario buscado es el "correcto", es decir, aquél en que cada spinor superior está correctamente relacionado con los espines inferiores.

No es posible optimizar separadamente los exponentes de espines superiores de los de los espines inferiores, debido a que entonces los espines superiores tienden a desacoplarse de los inferiores. Hay que recordar que los espines superiores no compensados corresponden a energías positivas muy elevadas, mientras que los espines inferiores no compensados corresponden a energías muy negativas.

La forma más efectiva y que conduce a puntos "correctos", es la de optimizar los exponentes por bloques, de manera que cada bloque que se optimiza en un paso, esté formado por un spinor superior y uno o dos espines inferiores (los que le corresponderían en una base

compensada, por ejemplo). De esta forma se impide la descompensación y cada espinor superior se mantiene compensado por los espinores inferiores con los que se optimiza conjuntamente. Además, el cálculo es más rápido de esta forma, porque se necesitan globalmente menos cálculos SCF para el cálculo de gradiente y hessiano.

9.3 EL PROGRAMA DE OPTIMIZACIÓN. DIAGRAMA DE FLUJO

Noaremos aquí ninguna discusión de los métodos de optimización, ya que están muy bien establecidos y pueden hallarse en muchos textos (Wolfe, 1978).

En los programas de optimización que hemos construido, la subrutina para el cálculo de la energía consiste en una adaptación del programa monoconfiguracional relativista. El diagrama de flujo general de tales programas se muestra en el apartado 9.7.

9.4 EFECTOS RELATIVISTAS

Además de poner de manifiesto el comportamiento de las bases compensadas y del hecho que sólo tiene sentido la optimización de biespinores como tales y no las partes superior o inferior del biespinor, otro efecto relativista observable, es la contracción relativista de los orbitales atómicos : especialmente, para los biespinores más internos se observa una tendencia a aumentar el valor de los exponentes de los espinores superiores respecto a los valores clásicos, mientras que los exponentes de los espinores inferiores cuando se optimizan, tienden a disminuir su valor. El efecto de contracción de los biespinores atómicos, también se puede observar a partir del análisis de los valores esperados de $1/r$ y r^2 en la base optimizada respecto de la no optimizada, así como en la base no optimizada

respecto al cálculo en el límite no-relativista. La contracción relativista en los elementos del sexto período, ha sido estudiada por Bagus y Pitzer (Bagus, 1975).

La corrección relativista aumenta en valor absoluto, en parte, debido a la disminución de la energía relativista y, en parte, debido al aumento de la correspondiente energía en el límite no-relativista (la energía en el límite no-relativista en la base relativista optimizada, ha de estar por encima de la energía clásica, por ser esta última un mínimo de energía).

9.5 CÁLCULOS DE REOPTIMIZACIÓN DE LOS EXPONENTES

El proceso de optimización se hace especialmente necesario en bases reducidas y por ello, hemos efectuado la reoptimización de los exponentes de las bases single zeta para los elementos alcalinos, alcalino-térreos y halógenos de los períodos tercero, cuarto y quinto.

En la tabla 9.5.I se muestran las energías y correcciones relativistas en la base compensada no optimizada, obtenida a partir de los exponentes clásicos de Clementi y Roetti (Clementi, 1974). Asimismo, se da un resumen de las correcciones relativistas calculadas como diferencia entre la energía relativista en la base optimizada y el límite no-relativista en la base no-relativista (columna C.R.(2)) y como diferencia de energías relativista y del límite no-relativista , ambas en la base optimizada (columna C.R. (1)), tanto para la optimización de los exponentes de los espines superiores (tabla 9.5.II) como para la optimización total de la base (tabla 9.5.III). Las dos formas de calcular las correcciones, se comparan con los resultados de Desclaux, dados en la columna C.R.(D) (Desclaux, 1973).

Los resultados obtenidos para los exponentes, junto con los valores de energías y coeficiente de virial, se muestran en el apéndice C. Puede observarse que el coeficiente de virial de las bases compensadas optimizadas toma un valor muy próximo al exacto, mientras que es un poco peor en las bases con optimización total. Esto está relacionado con las características del punto estacionario que se busca.

TABLA 9.5.I. ENERGÍAS Y CORRECCIONES RELATIVISTAS EN BASES NO OPTIMIZADAS

ENERGÍAS Y CORRECCIONES RELATIVISTAS (a.u.)

Elemento	-E.R.	-E.L.N.R.	-C.R.	-C.R. (D)
Na	161.33206	161.12392	0.2081	0.2188
Mg	199.16305	198.85779	0.3053	0.3199
Ar	527.56034	525.76526	1.7951	1.8654
K	600.36176	598.08988	2.2719	2.3606
Ca	678.47433	675.63390	2.8404	2.9518
Kr	2778.57273	2744.51975	34.053	36.798
Rb	2968.89264	2930.69321	38.199	41.446
Sr	3166.43264	3123.7177	42.715	46.535
Xe	7219.79265	7401.2296	181.437	214.761

Optimización de Bases Relativistas

**TABLA 9.5.II. OPTIMIZACIÓN DE EXPONENTES DE ESPINORES
SUPERIORES**

ENERGÍAS Y CORRECCIONES RELATIVISTAS (a.u.)

Elemento	-E.R.	-C.R. (1)	-C.R. (2)	-C.R. (D)
Na	161.33337	0.2108	0.2094	0.2188
Mg	199.16535	0.3099	0.3076	0.3199
Ar	527.59092	1.8570	1.8257	1.8654
K	600.40489	2.3594	2.3150	2.3606
Ca	678.53416	2.9620	2.9003	2.9518
Kr	2780.95109	39.081	36.431	36.798
Rb	2971.71229	44.180	41.019	41.446
Sr	3169.76214	49.800	46.044	46.535
Xe	7430.2297	247.543	210.437	214.761

TABLA 9.5.III. OPTIMIZACIÓN DE EXPONENTES DE TODOS LOS ESPINORES DE LA BASE

ENERGÍAS Y CORRECCIONES RELATIVISTAS (a.u.)

Elemento	-E.R.	-C.R. (1)	-C.R. (2)	-C.R. (D)
Na	161.33307	0.2102	0.2092	0.2188
Mg	199.16484	0.3089	0.3071	0.3199
Ar	527.58510	1.8451	1.8198	1.8654
K	600.39692	2.3429	2.3070	2.3606
Ca	678.52335	2.9397	2.8895	2.9518
Kr	2780.57159	38.261	36.052	36.798
Rb	2971.2490	43.239	40.556	41.446
Sr	3169.2337	48.835	45.516	46.535
Xe	7425.8453	238.351	206.053	214.761

9.6 CONCLUSIONES

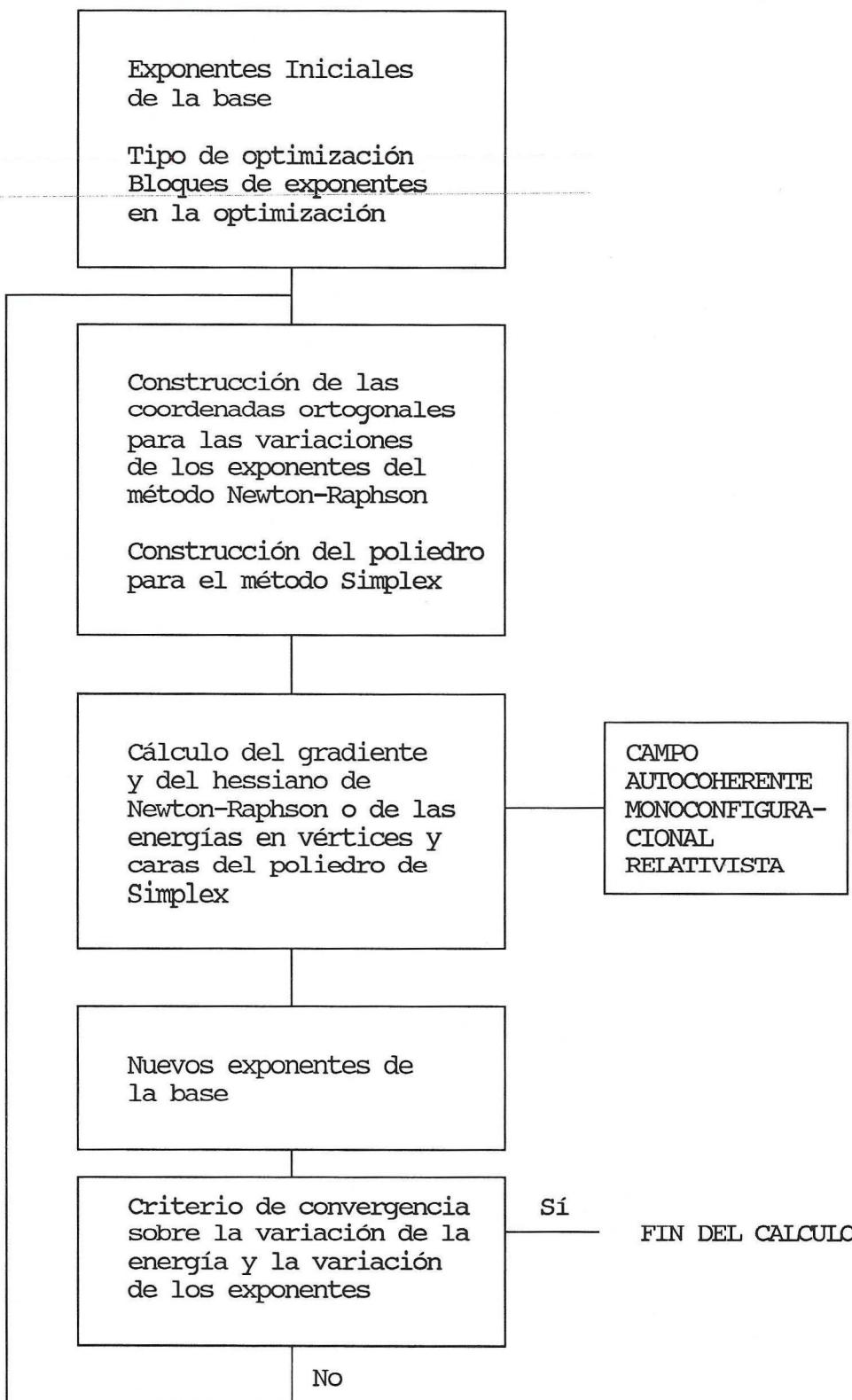
Analizando los resultados obtenidos, se llega a las siguientes conclusiones :

- 1) Las energías obtenidas en la optimización total, son un poco mayores que las que se obtienen en la optimización de las equivalentes bases compensadas, lo que parece confirmar que la energía mínima de las bases compensadas de pequeña dimensión, no es necesariamente una cota superior de la energía exacta.
- 2) Es preferible calcular la corrección relativista de la segunda forma indicada anteriormente. Esta forma de proceder es la que más se parece a los cálculos numéricos de Desclaux, ya que la optimización independiente de coeficientes y exponentes para $c=137$ y para $c=100000$, es comparable a efectuar dos cálculos numéricos independientes para estos dos valores de la velocidad de la luz, mientras que la utilización de una única base para ambos cálculos, supone subestimar la energía clásica o la energía relativista. Además, de esta última forma se obtienen valores de corrección relativista en la base optimizada del mismo orden de imprecisión que los de la base no optimizada, con lo que la optimización carece entonces de sentido.
- 3) La optimización de las bases, de todos los exponentes o de los exponentes de los espinores superiores solamente, mejora de forma apreciable los valores de las correcciones relativistas calculadas como se indica en el párrafo anterior.

4) Es preferible optimizar bases compensadas, ya que las diferencias de energía entre los dos métodos de optimización no compensa la cantidad de tiempo que se invierte optimizando toda la base. Además, el punto estacionario obtenido es de mejor calidad.

Optimización de Bases Relativistas

9.7. DIAGRAMA DE FLUJO DE LOS PROGRAMAS DE OPTIMIZACIÓN



10. LA INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES RELATIVISTA

Tal como ya se ha mencionado, los cálculos de campo autocoherente relativista utilizan el esquema de acoplamiento jj puro, mientras que en muchos casos es dominante el acoplamiento LS (especialmente en átomos ligeros). En algunos casos, son muy pocos los estados para los que se puede calcular la energía con un método monoconfiguracional, y se hace necesaria la utilización de un método que considere al menos la interacción entre las subconfiguraciones relativistas que derivan de una configuración no-relativista determinada.

La interacción de configuraciones (CI) es un método más potente que el campo autocoherente monoconfiguracional, que permite superar sus limitaciones, y no obstante, es conceptualmente más sencillo. El problema se resuelve con la diagonalización de la representación matricial del hamiltoniano polielectrónico en una base de funciones polielectrónicas, obteniendo la solución en forma de combinación lineal de tales funciones.

10.1 LA BASE DE FUNCIONES POLIELECTRÓNICAS

Por supuesto, la base será siempre una base finita y por tanto, obtendremos una solución aproximada, con un valor de la energía que puede estar por encima o por debajo de la solución exacta.

Esta base de funciones polielectrónicas, se puede obtener a partir de la construcción de determinantes de Slater de N biespinores, seleccionados de entre un conjunto de M biespinores. Tendremos por tanto, funciones de N

electrones , de las cuales podremos construir tantas como combinaciones de M tomados de N en N existan. Pero incluso con pocos electrones y pocos orbitales, el número de tales funciones puede ser bastante grande, de manera que hay que adoptar algún criterio que permita limitar el número de configuraciones. Una posibilidad es la de utilizar solamente los orbitales ocupados y los orbitales virtuales más próximos en energía. Otras posibilidades (empleadas en el programa) son las de fijar el número de electrones o de capas cerradas en algunas de las simetrías. Todas estas opciones, utilizadas separada o conjuntamente, permiten hacer una selección de las configuraciones que se quieren hacer intervenir en la descripción de la solución, reduciendo por tanto, las necesidades de memoria de ordenador y el consumo de tiempo de cálculo.

10.2 DEPENDENCIA DEL RESULTADO CON LA BASE UTILIZADA

Aunque los biespinores que se pueden utilizar para construir los determinantes pueden ser los obtenidos por diagonalización del hamiltoniano monoelectrónico, es preferible utilizar los biespinores procedentes de un cálculo SCF realizado previamente (entre otras razones porque en tal caso no es necesario hacer intervenir excitaciones simples). No importa tanto qué estado y qué configuración se utiliza para obtener los biespinores SCF como el hecho de que sean estos vectores y no los del hamiltoniano monoelectrónico.

La calidad de la función y de la energía de los diferentes estados obtenidos en CI depende, por supuesto, de los biespinores utilizados, aunque a medida que aumenta el número de biespinores de la base y el número de configuraciones que se hacen intervenir en el cálculo, se hace menos apreciable esta dependencia de la función y de la energía con los biespinores. De hecho ,si se realiza una CI

con todos los biespinores y todas las configuraciones (es decir, una interacción de configuraciones completa) los resultados son independientes de los biespinores que se utilicen, pues en tal caso, se está utilizando una base completa para el espacio de las configuraciones para la resolución del cálculo.

Esto significa que para tener una CI completa debemos utilizar todos los biespinores, es decir, todos los ocupados y todos los virtuales, y de éstos, tanto los de energía positiva como los de energía negativa y, por tanto, intervienen en el cálculo configuraciones en que los electrones están ocupando biespinores de energía negativa. Aunque la utilización de los biespinores positrónicos pueda parecer sorprendente y, sobre todo, de difícil interpretación, los cálculos que hemos efectuado en sistemas con pocos electrones y biespinores en los que es posible realizar una CI completa, muestran claramente la dependencia de los resultados con los biespinores en una CI en la que no se consideren los biespinores de energía negativa. En el apartado 10.10 se muestran estos resultados y se justifica el procedimiento que acabamos de exponer.

Desde luego, a menos que haya pocas configuraciones, no se puede hacer una CI completa. Es preferible utilizar solamente los biespinores ocupados y los virtuales de energías mas próximas, es decir, los virtuales de menor energía positiva y los virtuales de mayor energía negativa, aunque el efecto de estos últimos puede tener poca importancia en átomos con el número atómico pequeño.

En cualquier caso, si se desea reducir el efecto que puede tener la no utilización de algunos biespinores, siempre puede optarse por hacer una CI limitada como se ha explicado anteriormente, y proseguir el cálculo utilizando el método multiconfiguracional (MC). Esto permite obtener

funciones y energías independientes, al menos, de los biespinores activos iniciales.

10.3 GENERACIÓN DE LAS CONFIGURACIONES DE CI

Las configuraciones utilizadas en la base pueden ser, simplemente determinantes de Slater. Estas configuraciones así construidas, sólo son funciones propias de la componente z del momento angular total J_z . De modo que, cuando se diagonaliza la matriz hamiltoniana correspondiente, se obtienen funciones que, en principio, son funciones propias del momento angular total y de su componente z . Sin embargo, es frecuente que las funciones que se obtienen no sean, al menos, funciones propias de J_z , sino que sean mezcla de las mismas. Esto es debido a que, en ausencia de campos exteriores, todas las componentes J_z correspondientes a un mismo estado son degeneradas. Y accidentalmente, según la base y las configuraciones utilizadas, puede ocurrir que según el método utilizado para la diagonalización se mezclen estados de diferente valor de J_z . Asimismo, degeneraciones accidentales pueden mezclar estados con distintos valores propios de J^2 .

En el mejor de los casos, es decir, cuando las funciones obtenidas sean propias de J^2 y de J_z , lo que ocurre es que cada una de las funciones CI se expresa como una combinación lineal de todos los determinantes, unos con coeficientes adecuados a la solución, y otros con coeficientes extremadamente pequeños, y que no son exactamente nulos debido a la precisión de la máquina. Estos últimos están asociados a configuraciones que por cuestiones de simetría no pueden intervenir en el estado en cuestión, pero que por el hecho de tener que participar en la combinación lineal que representa a la solución, lo hacen con coeficientes nulos (casi nulos).

Si no se utiliza la simetría de forma explícita al construir las configuraciones, el resultado tampoco muestra de forma explícita la simetría: la solución combina solamente los determinantes adecuados a cada simetría y deja participar a los otros determinantes con coeficientes nulos (casi nulos). Esto no tiene ninguna importancia y si se quiere terminar un cálculo con una CI, puede realizarse exactamente en esta forma. Una de las versiones iniciales del programa CI, utilizaba esta metodología más simple. Si se quiere limitar el número de configuraciones, se seleccionan solamente los determinantes que tengan un valor de J_z concreto y se obtiene un valor de energía para cada estado. En caso contrario, aparecen tantas soluciones iguales (dentro de la precisión de la máquina), como componentes degeneradas tiene el estado.

10.3.1 LAS CONFIGURACIONES DE CI ADAPTADAS A LA SIMETRÍA

El programa de CI se ha pensado de hecho para que sea posible realizar a continuación, si se desea, un cálculo SCF multiconfiguracional con rotaciones de Jacobi. En la parte CI de este tipo de cálculo, se combinan configuraciones dos a dos, con el fin de optimizar la función multiconfiguracional. Es fundamental que en el proceso conserve en todo momento la simetría del estado inicial. Esto es imposible si se utilizan simplemente los determinantes de los que hemos hablado anteriormente: si se mezclan determinantes, que no tienen ninguna simetría, al no ser funciones propias de J^2 , el proceso de las rotaciones de Jacobi no mantiene ninguna simetría y el cálculo converge a un estado que, o bien no se puede caracterizar por su momento angular total

ni por su componente z , o bien cuya simetría no tiene porqué ser la del estado inicial del cálculo MC, si éste la tuviese.

Por esta razón resulta conveniente que la base de las funciones polielectrónicas esté adaptada a la simetría que se desea. Estas funciones de la base adaptada a la simetría, (configuraciones de estado) son combinaciones lineales de determinantes y son funciones propias de los operadores J^2 y J_z . Para construirlas, se seleccionan en primer lugar todos los determinantes compatibles con las restricciones impuestas por las capas cerradas, ocupaciones de algunas de las simetrías, etc., que tienen un valor determinado de J_z . Los determinantes se obtienen agrupados en bloques, de modo que cada bloque esté formado por todos los determinantes de Slater que sean una excitación doble, pero manteniendo el número de electrones en cada capa fijo, de algún otro determinante del mismo bloque. También pueden agruparse por bloques de forma alternativa, si cada uno de ellos está formado por todos los determinantes que son una excitación doble (sin ninguna condición sobre el número de electrones en cada capa) de algún otro determinante del mismo bloque. El resultado final del cálculo es el mismo, pero agruparlos de la primera forma, supone tener más bloques con menos determinantes que si se agrupan de la segunda forma y esto favorece la rapidez de algunos pasos del cálculo. Por lo demás, es totalmente equivalente. Cada uno de estos bloques contiene, en el primer caso, el mínimo número de determinantes necesario para construir configuraciones adaptadas a la simetría : esto se consigue representando el operador J^2 en cada bloque, diagonalizando y seleccionando las configuraciones con la simetría del estado. Con la segunda forma de agrupación de determinantes, se obtendría el mismo número de configuraciones de estado, pero cada una de ellas estaría expresada como combinación lineal de un número mayor de determinantes.

Por supuesto, se puede prescindir de la agrupación de determinantes en cualquier tipo de bloques. Pero en tal caso, la matriz del operador J^2 que se necesita para la obtención de las configuraciones de estado, es mucho mayor y cada una de las configuraciones con la simetría seleccionada, necesitaría expresarse en función de todos los determinantes. Esto conlleva una exigencia elevada en la cantidad de memoria necesaria para almacenar los coeficientes de combinación lineal de cada una de las configuraciones de simetría.

10.4 EL LÍMITE NO-RELATIVISTA DE CI

El límite no-relativista se obtiene en la forma habitual dando un valor elevado a la velocidad de la luz, tal como se ha explicado anteriormente.

En los cálculos de energías en el límite no-relativista, no es necesario hacer intervenir los biespinores virtuales de energía negativa, ya que están muy separados en energía y su efecto es nulo, como hemos comprobado para distintos estados del átomo de carbono. Esto justifica que en los átomos ligeros no sea demasiado grave no tener en cuenta estos biespinores, aunque se trate de un cálculo relativista.

El cálculo CI en el límite no-relativista, permite por una parte, obtener las energías para los estados no accesibles al método monoconfiguracional, de modo que si las bases de los espinores están bien compensadas y se tienen en cuenta exclusivamente las configuraciones relativistas, derivadas de una configuración no-relativista dada, estas energías son las mismas que las que se obtienen con el método monoconfiguracional clásico, para los estados de la configuración clásica referida. Y además, el desdoblamiento multiplete obtenido con el esquema de acoplamiento jj, en el

límite no-relativista, es idéntico al desdoblamiento multiplete LS clásico, como también hemos comprobado para el átomo de carbono. Esto confirma de forma numérica la discusión hecha en el apartado 4.2, sobre la necesidad de hacer interaccionar configuraciones relativistas para obtener las energías clásicas en el límite no-relativista.

10.5 DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA. CARACTERÍSTICAS

El programa desarrollado es una Interacción de Configuraciones Relativista, con las siguientes características :

Biespinores atómicos

Para construir los determinantes, es posible elegir entre los biespinores obtenidos por diagonalización del hamiltoniano monoelectrónico, (vectores del "core") o los biespinores obtenidos en un cálculo de campo autocohiciente monoconfiguracional, realizado previamente y almacenados en un fichero (y obtenidos como vectores propios del operador de acoplamiento).

Cálculo de Integrales

Las integrales del operador de Dirac de un electrón, se calculan en la base inicial y se transforman a la base atómica.

Las integrales bielectrónicas entre biespinores son magnitudes asociadas a integrales de cinco índices (cuatro subíndices y un superíndice), según la expresión dada por

Grant (Grant, 1961) :

$$\begin{aligned}
 & (A, B \mid 1/r_{12} \mid C, D) = \delta(m_A + m_B, m_C + m_D) \times \\
 & \times \sum_k d^k(j_A, m_A; j_C, m_C) \cdot d^k(j_D, m_D; j_B, m_B) \times \\
 & \times \int_{\beta} \sum [R_{A\beta}(1) \cdot R_{C\beta}(1)] \cdot \sum [R_{B\beta'}(2) \cdot R_{D\beta'}(2)] \cdot (r^k / r^{k+1}) \cdot dr_1 \cdot dr_2
 \end{aligned} \quad [10.5.1]$$

Los subíndices A, B, C, y D, están referidos a las capas o biespinores y el superíndice k, se refiere al orden del multipolo de la interacción electrostática. Estas integrales de cinco índices, son las que se calculan en la base inicial y se transforman a la base atómica. Las integrales entre biespinores atómicos concretos, se obtienen a partir de las integrales de cinco índices y las constantes $d^k(j, m; j', m')$, que son los coeficientes relativistas de Slater.

Para evitar la duplicidad de integrales de cinco índices, cada uno de los cuatro subíndices (p, q, r, s) puede tomar un rango de valores, determinado por que toman los restantes subíndices :

$$p = 1, 2, \dots, n$$

$$q = 1, 2, \dots, p$$

[10.5.2]

$$r = 1, 2, \dots, n$$

$$s = 1, 2, \dots, \text{lim}$$

siendo :

$$\text{lim} = r \text{ si } r < p \text{ y } \text{lim} = q \text{ si } r = p \quad [10.5.3]$$

El superíndice k, puede tomar solamente unos valores determinados por el tipo de simetría de cada uno de los biespinores p, q, r y s.

En cuanto a la obtención de estas integrales, es posible calcularlas o leerlas de un fichero. Si es necesario calcularlas por primera vez, se obtienen en la base inicial y se transforman a la base atómica, mediante un algoritmo de transformación de cuatro índices (Wilson, 1987) y hay que efectuar tantas transformaciones para cuatro índices fijos, como valores pueda tomar el superíndice k. La transformación debe realizarse para todas las integrales de la base atómica, si se quiere proseguir con un cálculo MC, pero en caso contrario, es posible efectuar la transformación para las integrales estrictamente necesarias para realizar la interacción de configuraciones, es decir, aquéllas en las que los cuatro índices están asociados a capas activas.

Una vez efectuada la transformación, en cualquiera de las dos modalidades, las integrales bielectrónicas se guardan en un fichero, para su posterior utilización en cualquier otro cálculo en el que intervengan las mismas capas activas. Esto evita tener que repetir los cálculos de estas integrales, por ejemplo, en el estudio de los distintos estados que se originan con una misma configuración relativista.

Recuperación dirigida de las Integrales

Las integrales han de poder recuperarse individualmente, al efectuar el cálculo de los elementos de matriz entre determinantes del hamiltoniano. Para las integrales monoelectrónicas la localización es muy simple. La recuperación de las bielectrónicas se realiza con ayuda de unos punteros (que se calculan al hacer la transformación de cuatro índices y se guardan en el fichero junto a las integrales

transformadas), que permiten conocer la posición de las integrales del tipo :

$$I_{i,j,k,1}^{\nu}$$

[10.5.4]

siendo ν el primer valor del orden del multipolo permitido para las simetrías de las capas i, j, k y 1. La posición de cualquier otra integral, una vez ordenados sus subíndices, según el esquema dado en la sección anterior, puede calcularse rápidamente a partir de la de una de las anteriores, sin más que hacer variar el último índice desde 1 hasta el valor correspondiente, teniendo en cuenta el número de posiciones que se avanza cada vez, según sea el número de valores permitidos para el superíndice ν y si se ha realizado la transformación para todas las integrales o solamente para las necesarias en la CI.

De hecho, dada la importancia que tienen en el cálculo las integrales de repulsión y de intercambio, se utilizan además otros dos conjuntos de punteros de dos subíndices, que permiten recuperar más rápidamente este tipo de integrales.

De esta forma, se establece un compromiso equilibrado entre la rapidez de acceso a un conjunto de integrales de cinco índices y el consumo de memoria necesario para almacenar la información relativa a las direcciones de unas cuantas integrales. El acceso más rápido mediante punteros relativos a todos los subíndices, supone un aumento muy considerable en la cantidad de memoria necesaria para el almacenamiento. Por contra, el acceso mediante punteros relativos a los dos primeros índices necesita poca memoria, pero el acceso es bastante más lento.

Coeficientes relativistas de Slater y otras constantes

A fin de acelerar el cálculo de la construcción de la matriz de interacción de configuración, se han incluido unos Block Data que contienen la información relativa a una serie de constantes, tales como :

- Números combinatorios para la asignación de un índice a cada uno de los determinantes y para la transformación inversa que hace corresponder un determinante a cada índice
- Números factoriales y doble factoriales para el cálculo de las integrales radiales.
- El número de valores permitidos para el superíndice k de las integrales bielectrónicas para las distintas combinaciones de simetría que pueden intervenir en la integral.
- El mínimo valor permitido para el superíndice k, según sean los tipos de simetría de los biespinores de la integral.
- Los coeficientes relativistas de tipo Slater (calculados mediante un programa específico propio), junto con una subrutina que permite recuperarlos a partir de unos punteros fijos.

Los tres últimos Block Data contienen los valores de las constantes correspondientes a las siete primeras simetrías relativistas : s+, p-, ..., f+.

Determinantes

Para restringir el número de determinantes y configuraciones que intervienen en el cálculo el programa permite, de

forma opcional :

- Construir solamente aquellos determinantes cuya componente z del momento angular total tome un valor determinado.
- Imponer restricciones en la ocupación de las diferentes simetrías : se puede condicionar con un número fijo de electrones la ocupación de las capas de algunas simetrías al construir los determinantes de Slater.
- Limitar en cada simetría el número total de capas activas, especificando el número de éstas que corresponden a capas de energía negativa.
- Fijar en cada simetría el número total de capas cerradas, de manera que solamente se produzcan excitaciones electrónicas entre las últimas capas activas.

A cada determinante se le asigna un conjunto de índices (dos para cada conjunto de 32 capas activas : uno de ellos da el número de electrones contenidos en el correspondiente conjunto de capas activas y el otro está determinado por las ocupaciones de dichas capas), que permiten reconstruir, cuando se necesita, las ocupaciones de cada una de las capas activas.

Configuraciones

Las configuraciones de estado se construyen a partir de los de determinantes, por diagonalización de la matriz del operador J^2 en cada uno de los bloques de determinantes, y el programa permite de forma opcional seleccionar el valor propio de J^2 de las configuraciones de estado (selección de la simetría del estado). Esta posibilidad es obligada y no

opcional si se quiere continuar con un cálculo MC, por las razones expuestas anteriormente.

Las configuraciones de estado, se guardan como vectores de coeficientes de combinación lineal de los determinantes del bloque en el que se ha obtenido la configuración.

Energías y vectores CI

Para evitar la necesidad de matrices demasiado grandes, las energías y vectores CI, se obtienen seleccionando hasta un número máximo las configuraciones de energía positiva, en orden creciente de energía. Con estas configuraciones tomadas como base, se obtiene la matriz del hamiltoniano, cuya diagonalización provee un conjunto de vectores de interacción de configuraciones aproximados y construidos con dichas configuraciones. Si el número de estados de energía positiva es mayor que el número máximo de configuraciones seleccionadas, se escoge uno de estos vectores, según el estado que se quiera obtener, y se toma como punto de partida para proceder a la obtención del vector CI final, construido con todas las configuraciones mediante el procedimiento iterativo de Nesbet, que permite reducir las dimensiones de la matriz CI cuando hay demasiadas configuraciones (Nesbet, 1963).

Coeficientes de Acoplamiento

Cuando el cálculo de CI es equivalente a uno monoconfiguracional, debido a la selección de capas activas que se ha realizado y a las restricciones impuestas, se efectúa el cálculo del valor promediado de los coeficientes de acoplamiento relativistas. Como en el cálculo se obtiene la representación del estado buscado, a partir de tal representación se puede realizar el cálculo de coeficientes, al igual que se hace en el programa específico. La diferencia

está, en que ahora se deben seleccionar las capas activas e imponer algunas restricciones sobre el número de capas cerradas y las ocupaciones de algunas de las simetrías, a fin de que el programa "reconozca" el cálculo como monoconfiguracional, y en la forma en que se construye la representación del estado, completamente diferente a la del programa específico. Además, este cálculo no es más que un complemento añadido para aprovechar la posibilidades del programa.

10.6 EL MÉTODO DE CÁLCULO

El programa se desarrolla según los siguientes pasos, que se representan en el diagrama de flujo, dibujado en el apartado 10.8:

Obtención de información y cálculo o lectura de integrales :

Después de leer las informaciones relativas a las opciones que permite el programa, a las bases de espinores y a los biespinores atómicos, se calculan las integrales monoelectrónicas y se hace la descomposición de Cholesky del recubrimiento, y se obtienen las integrales bielectrónicas atómicas.

Construcción de los determinantes :

El siguiente paso consiste en construir, utilizando las capas activas disponibles, todos los determinantes que cumplan las condiciones opcionales impuestas : valor determinado de J_z , restricciones de ocupación para algunas simetrías o para las capas cerradas, etc. y agruparlos en bloques, tal como se ha explicado anteriormente.

Construcción de las configuraciones de estado :

Se diagonaliza la representación matricial del operador del cuadrado del momento angular total, para cada uno de los bloques anteriores, seleccionando las configuraciones con el valor del momento angular total especificado. Para cada una de ellas, se obtiene el correspondiente valor esperado de la energía y se ordenan en orden creciente de energía.

Interacción de configuraciones :

Se eligen de entre la ordenación de configuraciones anterior, un número máximo de estados de energía positiva y con ellos se obtiene la representación matricial del hamiltoniano (matriz de interacción de configuraciones). El cálculo de esta matriz requiere la evaluación de elementos de matriz entre determinantes, de acuerdo con las reglas de Slater. Si no se ha hecho la selección opcional de los determinantes de acuerdo con el valor de J_z , será necesario calcular elementos matriciales no nulos entre determinantes que difieren únicamente en la posición de un electrón.

Después de la diagonalización de esta matriz, se hace una renovación de datos, con el fin de eliminar información superflua. Para ello, se busca la configuración dominante en el vector de prueba, esto es, aquélla cuyo coeficiente sea mayor en valor absoluto y se busca el bloque de determinantes en el que está contenida. A continuación, se seleccionan todos los bloques que puedan interaccionar directa o indirectamente con el bloque de la configuración dominante, buscando elementos de matriz del hamiltoniano no nulos entre los determinantes de dos bloques. Esto permite reducir el número de configuraciones, ya que hay conjuntos de bloques que no interaccionan y además evita problemas de convergencia en un posterior cálculo MC.

Con las configuraciones de los bloques nuevamente seleccionados y utilizando el vector de prueba, se emplea el método de Nesbet, para ir añadiendo de forma iterativa al vector de prueba las contribuciones de las otras configuraciones de energía positiva y negativa, que no se han podido tener en cuenta al limitar el número máximo de estados en el vector CI inicial.

Transferencia de datos y finalización del cálculo

Una vez obtenido el vector CI y su energía, se procede al cálculo, si es posible efectuarlo, de los coeficientes de acoplamiento relativistas y se transfiere a dos ficheros toda la información relativa al proceso, (número de bloques, indicadores de los determinantes y coeficientes de las configuraciones de cada bloque, vector de interacción de configuraciones, integrales de energía mono y bielectrónicas, punteros de integrales, matriz CI, parámetros constantes, etc.) que es necesaria para proseguir el cálculo con el método multiconfiguracional.

10.7 UTILIZACIÓN DEL PROGRAMA DE INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES

Las opciones incluidas en el programa hacen que éste sea bastante flexible. Seleccionando las configuraciones adecuadas a cada caso, el programa de interacción de configuraciones permite entre otras posibilidades :

- Calcular las energías de estados no accesibles al método monoconfiguracional y obtener desdoblamientos completos, tanto relativistas como en el límite no-relativista.

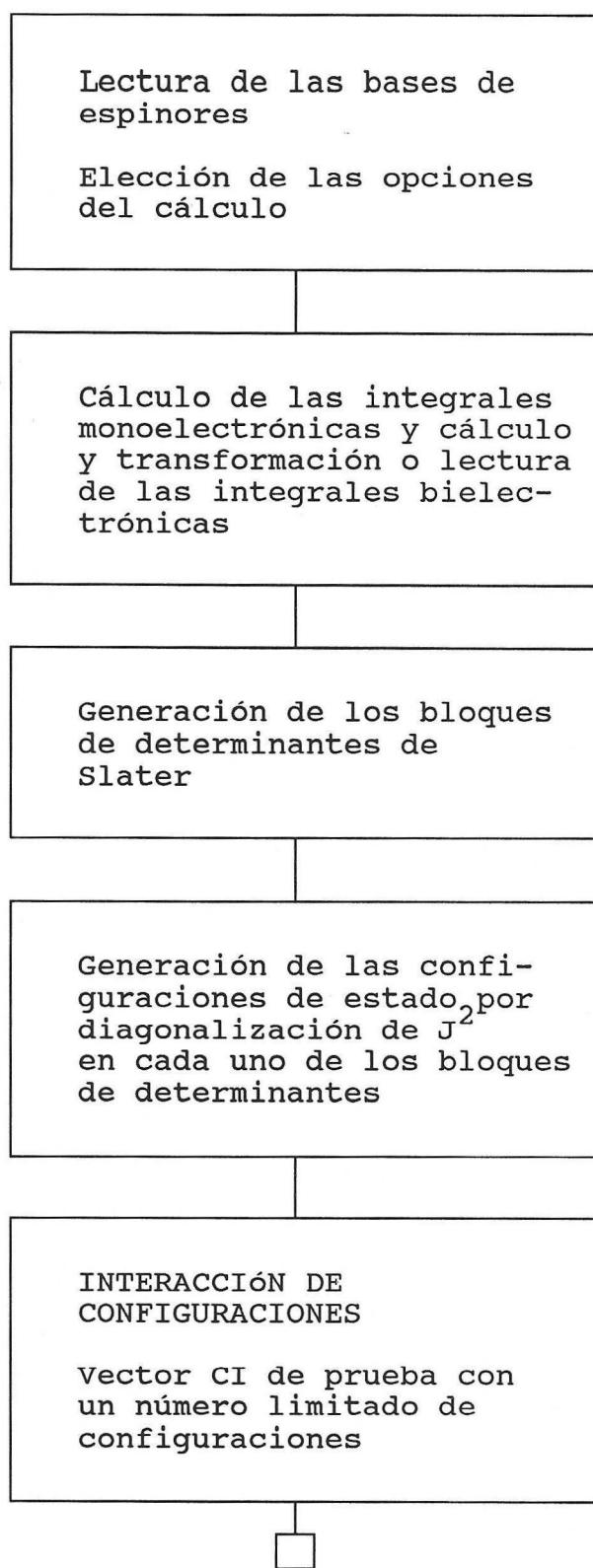
- Estimar el efecto que los biespinores de energía negativa tienen sobre la energía de los estados de energía positiva.
- Realizar los cálculos necesarios para obtener una entrada de datos del cálculo multiconfiguracional.
- Calcular energías promediadas de forma análoga al método monoconfiguracional.
- Calcular coeficientes de acoplamiento en algunos casos particulares.

Además, es fácil imponer otras restricciones a las configuraciones en la misma subrutina que genera los determinantes. Así por ejemplo, es posible seleccionar configuraciones en las que haya un hueco en una determinada capa, o en las que el número total de electrones contenidos en las capas de dos simetrías determinadas sea constante, etc. Estas restricciones no se han programado de forma general, ya que solamente las hemos utilizado ocasional.

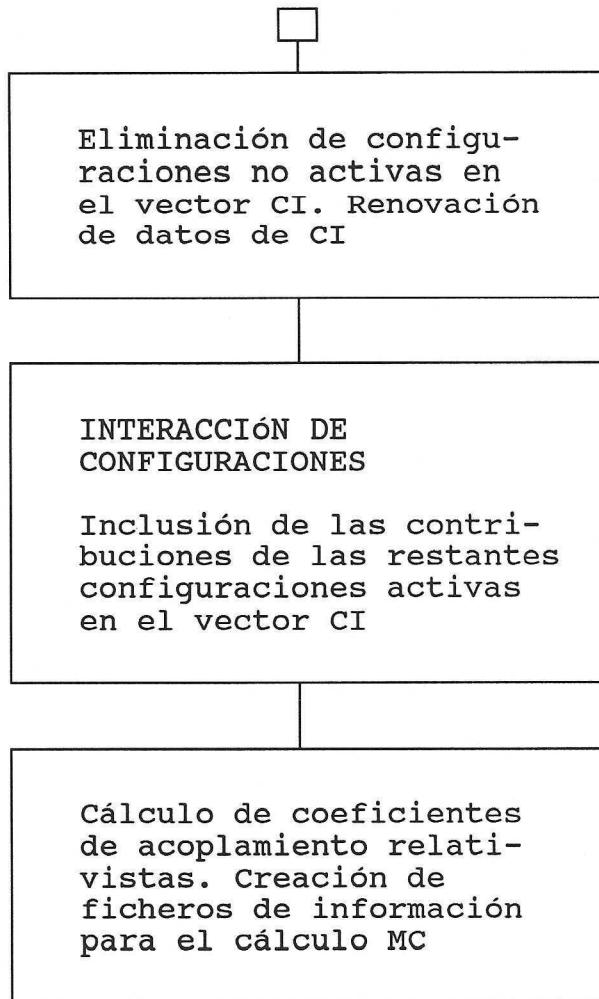
El programa consta de un solo módulo programado en FORTRAN-77 que contiene todas las subrutinas necesarias para el cálculo. Un fichero contiene toda la información de dimensiones de las zonas COMMON. Este fichero se incluye en las distintas subrutinas en el momento de efectuar la compilación mediante la orden INCLUDE. Solamente es necesario modificar las dimensiones contenidas en el mismo y recomilar el programa para adaptar la dimensiones del mismo a la capacidad del ordenador.

El programa puede ser compilado y montado utilizando la versión 4.0 del F77L de LAHEY para procesadores 80x86 o la versión 2.0 del NDP Fortran-386 de Microway para procesadores 80386. Ambos son compatibles VAX.

10.8 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA CI



La Interacción de Configuraciones Relativista



10.9 CÁLCULO CI DEL PROMEDIO GENERAL DE ENERGÍA

Una de las posibles utilidades de la interacción de configuraciones es el cálculo del promedio general de energía. Si se eligen adecuadamente las configuraciones, puede obtenerse un promedio equivalente al que se realiza con el método monoconfiguracional, pero de forma más rápida. Este procedimiento se ha utilizado para el cromo y para el molibdeno, en bases single zeta y doble zeta.

Para el cromo se han utilizado los biespinores SCF obtenidos a partir del estado $J = 3$ de la subconfiguración relativista : $4s+^13d^-^43d+^1$. Podría haberse utilizado, no obstante, cualquier otra configuración o estado, y siempre es preferible utilizar los biespinores SCF que los del hamiltoniano monoelectrónico.

Se ha tenido que realizar un cálculo CI para cada simetría, y siempre se ha calculado la energía para la componente $J_z = J$ del estado considerado.

Para seleccionar las configuraciones que intervienen en el cálculo, se han considerado para cada simetría las siguientes capas activas y ocupaciones :

```
>>> simetria s+
capas activas : 1s+, 2s+, 3s+, 4s+
capas cerradas : 1s+, 2s+, 3s+
capas abiertas : 4s+
```

Número fijo de electrones : 7

La Interacción de Configuraciones Relativista

>>> simetría p-

capas activas : 2p-, 3p-

capas cerradas : 2p-, 3p-

capas abiertas :

Número fijo de electrones : 4

>>> simetría p+

capas activas : 2p+, 3p+

capas cerradas : 2p+, 3p+

capas abiertas :

Número fijo de electrones : 8

>>> simetría d-

capas activas : 3d-

capas cerradas :

capas abiertas : 3d-

Número fijo de electrones : SIN NUMERO FIJO (DE 0 A 4)

>>> simetría d+

capas activas : 3d+

capas cerradas :

capas abiertas : 3d+

Número fijo de electrones : SIN NUMERO FIJO (DE 0 A 5)

De esta manera se generan las mismas subconfiguraciones y los mismos estados que se necesitaron en el cálculo monoconfiguracional. Se originan en total 74 estados y

504 microestados, sobre los que se hace el promedio teniendo en cuenta las correspondientes energías.

Para el molibdeno se seleccionan las configuraciones de forma análoga.

Los promedios generales de energía, tanto en base single como doble zeta, concuerdan perfectamente con los obtenidos anteriormente utilizando el método monoconfiguracional y los coeficientes de acoplamiento promediados, aunque se hayan utilizado los mismos biespinores para todos los estados. Los resultados se muestran en el apéndice D.

También se obtienen de forma correcta las energías de los estados no accesibles al método monoconfiguracional, utilizando el mínimo número de configuraciones necesario.

Las energías son susceptibles de mejora utilizando más configuraciones o utilizando el campo autocohérante multi=configuracional, o ambos simultáneamente.

10.10 INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES : INFLUENCIA DE LOS ESTADOS DE ENERGÍA NEGATIVA

Una de las características de la ecuación de Dirac es la de conducir a las llamadas soluciones "de energía negativa" o "estados positrónicos" que no tienen correspondencia en las soluciones clásicas. Estas soluciones representan estados de dispersión del continuo y deben ser reinterpretadas tal como hizo Dirac en 1930, al formular la teoría de los huecos. El tratamiento riguroso del problema se realiza en la teoría cuántica de campos y excede las pretensiones de este trabajo.

Sin embargo, es necesario hacer algunas reflexiones sobre el efecto que estos estados tienen en los cálculos que estamos realizando.

10.10.1 INFLUENCIA EN EL MÉTODO MONOCONFIGURACIONAL

Los biespinores de energía negativa están presentes en el cálculo monoconfiguracional, ya que están asociados a las funciones con las que desarrollamos los espinores inferiores. Los espinores superiores e inferiores se combinan para formar los biespinores de energía positiva y también los de energía negativa. Al estar interesados en los estados de energía positiva, al efectuar el proceso de cálculo del campo autocohiciente y, en concreto, al diagonalizar los operadores de Fock, hay que prescindir de todas las soluciones asociadas a biespinores positrónicos. Pero aunque se prescinda de ellos, intervienen en el resultado.

La incorrecta elección de la relación entre la base de los espinores superiores y la de los inferiores hace que las energías obtenidas sean o demasiado elevadas o demasiado

bajas, debido a que los dos tipos de estados no quedan adecuadamente representados.

10.10.2 INFLUENCIA EN LA INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES Y EN EL MÉTODO MULTICONFIGURACIONAL

En el método de interacción de configuraciones se optimizan los coeficientes de las configuraciones electrónicas construidas a partir de un conjunto dado de biespinores. En el método multiconfiguracional se optimizan además de forma simultánea los biespinores con los que se han construido las configuraciones de estado.

Queda abierta la pregunta referente a si en estos métodos solamente hay que utilizar los biespinores de energía positiva o si también hay que hacer que en el cálculo participen los biespinores de energía negativa.

Si intervienen biespinores positrónicos aparecen configuraciones en las que uno o más electrones están ocupando los estados positrónicos. Estas configuraciones tienen una energía muy negativa (tanto más negativa cuanto mayor sea la ocupación de dichos estados). La interacción de estas configuraciones con las de energía positiva se produce debido a la interacción electrostática de Coulomb. Es de esperar que tal interacción sea pequeña especialmente en átomos ligeros.

Cuando no se incluyen todos los biespinores, el resultado depende de los que se hayan utilizado. Esto ocurre en la interacción de configuraciones no-relativista, cuando se trata de una interacción de configuraciones no completa. En tal caso, para obtener un resultado no dependiente de los orbitales de partida, es necesario recurrir a un método multiconfiguracional.

La Interacción de Configuraciones Relativista

En la interacción de configuraciones relativista, un cálculo completo, independiente de los biespinores, exige que se utilicen todos los biespinores, tanto los electrónicos como los positrónicos. Evidentemente, esto puede ser, además de innecesario en muchos casos, sumamente costoso desde el punto de vista computacional. Es preferible hacer intervenir solamente algunos de los biespinores virtuales, de energía positiva o negativa y proceder a un cálculo multiconfiguracional.

Por supuesto que el cálculo multiconfiguracional exige que al optimizar los biespinores de las configuraciones se dejen mezclar todos los biespinores, y no solamente los virtuales de energía positiva. De lo contrario, no sería un procedimiento variacional.

10.10.3 LOS ESPINORES ELECTRÓNICOS Y POSITRÓNICOS

Los cálculos relativistas de estructura atómica que se realizan utilizando el hamiltoniano polielectrónico obtenido a partir del operador de Dirac monoelectrónico y del operador de Coulomb, (hamiltoniano de Coulomb-Dirac) dan resultados que concuerdan bien con los experimentales, lo que indica que la descripción que se hace debe ser bastante correcta.

Sin embargo, el hamiltoniano polielectrónico de Dirac-Coulomb no posee funciones propias de norma finita que correspondan a estados ligados. Solamente tiene soluciones en el continuo, tal como ha puesto de manifiesto Sucher, el sentido físico de las cuales no está claro. En términos simples esto ocurre debido a la mezcla de los estados electrónicos (con sentido físico) y positrónicos (que carecen de interpretación física) de la ecuación de Dirac producida por el operador de Coulomb. Por esta razón,

(Sucher, 1980, 1984, 1985, 1985b), se propone la utilización de hamiltonianos alternativos, en los que hay presentes operadores de proyección sobre estados de energía positiva. Con estos hamiltonianos se evita este defecto del operador, conocido como "Brown-Ravenhall disease" (Brown, 1951). La utilización de hamiltonianos alternativos ha sido también estudiada por Mittleman (Mittleman, 1972, 1981) con el propósito de justificar la validez de los cálculos efectuados con el operador de Dirac-Coulomb habitualmente utilizado. Es posible concluir (Schwarz, 1982) que al restringir las soluciones de estos últimos operadores a la forma de biespinores normalizables, tal como se hace en el método de expansión, y seleccionar los estados de energía positiva, se procede de una forma más o menos equivalente a la aplicación de proyectores.

Los biespinores de energía negativa que se obtienen como soluciones juntamente con las de energía positiva, debieran ser considerados como soluciones espurias, no deseadas, artefactos del método o simplemente como una categoría de estados virtuales que poco o nada tienen que ver con los estados de dispersión de energía negativa. Por supuesto, no debe intentarse dar un sentido físico a tales biespinores porque simplemente no lo tienen.

La utilización de tales biespinores para construir configuraciones, debe ser interpretada simplemente como una posibilidad metodológica propia del método de expansión utilizado y útil en cuanto a obtener una aproximación más correcta a la función de onda CI. No cabe ninguna otra interpretación en términos de interacción con estados positrónicos o de otros conceptos que, además, están dentro de una teoría de campos cuántica y relativista.

Por tanto, su utilización queda justificada como recurso puramente matemático.

10.10.4 RESULTADOS

Con el fin de comprobar la magnitud de la interacción con los estados de energía negativa, se han realizado cálculos en el átomo de litio, realizando interacción de configuraciones con todos los biespinores y con los de energía positiva exclusivamente. Además se han utilizado los vectores procedentes del cálculo SCF monoconfiguracional y los vectores procedentes de la diagonalización del hamiltoniano monoelectrónico. Los resultados están en la tabla 10.10.4.I. Los mismos cálculos realizados en el límite no-relativista dan siempre el mismo resultado, ya que en el límite no-relativista la interacción de los estados positrónicos con los electrónicos no existe. En la tabla 10.10.4.II se dan los resultados para el ion boro monopositivo y en la tabla 10.10.4.III para el ion carbono dipositivo. Se han utilizado bases relativistas single zeta construidas a partir de los exponentes clásicos de Clementi y Roetti. Se ha considerado siempre el estado fundamental : $J = 1/2$ para el litio; $J = 0$ para el ion boro y para el ion carbono.

TABLA 10.10.4.I. átomo de Litio. Energías CI (a.u.)

Biespinores	Electrónicos	Electrónicos+Positrónicos
Campo auto-coherente	-7.41919707543325	-7.419197075427419
Hamiltoniano Monoelectrónico	-7.41919707625975	-7.419197075427416

TABLA 10.10.4.II. Ion Boro⁺ . Energías CI (a.u.)

Biespinores	Electrónicos	Electrónicos+Positrónicos
Campo auto-coherente	-24.2244692472522	-24.22446924719280
Hamiltoniano		
Monoelectrónico	-24.2244692620284	-24.22446924719282

TABLA 10.10.4.III. Ion Carbono⁺² . Energías CI (a.u.)

Biespinores	Electrónicos	Electrónicos+Positrónicos
Campo auto-coherente	-34.626324157610	-34.62632415683233
Hamiltoniano		
Monoelectrónico	-34.626324180066	-34.62632415683222

10.10.5 CONCLUSIONES

Aunque para poder efectuar una interacción de configuraciones completa hemos tenido que efectuar estos cálculos en sistemas muy simples, se puede observar que es más importante la dependencia de la energía CI con el tipo de

biespinores iniciales (SCF o del hamiltoniano monoelectrónico), que con la inclusión o exclusión de los biespinores positrónicos.

Puede observarse que la inclusión de los biespinores de energía negativa en el cálculo CI hace que la energía del estado sea un poco mayor. El efecto es más importante si se utilizan los biespinores del hamiltoniano monoelectrónico, ya que en tal caso pueden producirse contribuciones de excitaciones simples a estados de energía negativa. Parece razonable alguna inclusión de los estados de energía negativa a menos que se proceda a continuación a un cálculo multiconfiguracional. Por contra, al utilizar los biespinores SCF solamente se producen contribuciones de excitaciones dobles (o de más electrones) a estados positrónicos que son muy pequeñas, debido a que los estados con dos o más electrones en estados de energía negativa están a una energía mucho menor que los que corresponden a excitaciones simples.

La utilización de biespinores positrónicos es perfectamente correcta y no conduce a ningún tipo de artefacto computacional, ni con la interacción de configuraciones ni con el método multiconfiguracional.

Por último, la no dependencia de los resultados de los cálculos de interacción de configuraciones completa con el tipo de biespinores tomados, nos demuestra el correcto funcionamiento y la precisión del programa de cálculo.

11. EL MÉTODO MULTICONFIGURACIONAL RELATIVISTA CON ROTACIONES DE JACOBI

Aunque la interacción de configuraciones es un método que permite determinar con bastante corrección la energía de los estados, parece indicado proponer la utilización del método multiconfiguracional que permite una optimización simultánea de los biespinores atómicos y de los coeficientes de la interacción de configuraciones.

El método multiconfiguracional nos permite, seleccionando adecuadamente los estados que se hacen intervenir en el cálculo:

- Calcular energías de estados atómicos no accesibles al método monoconfiguracional haciendo intervenir un número arbitrario de configuraciones, reduciendo incluso el método al límite de un cálculo monoconfiguracional si se desea así.
- Optimizar los biespinores atómicos reduciendo al máximo posible la influencia de los estados que no se tienen en cuenta en la interacción de configuraciones, especialmente los estados más próximos, tanto de energía positiva, como de energía negativa y evaluando así esta influencia. Es de interés su utilización cuando los biespinores que se pueden utilizar para CI no son demasiado buenos, bien porque no se hayan podido obtener con el SCF monoconfiguracional o bien porque sean los biespinores SCF de otro estado con una energía bastante diferente.
- Reducir el cálculo a una simple interacción de configuraciones.

El problema del método MC se ha resuelto utilizando las rotaciones de Jacobi, tanto para el módulo de interacción de configuraciones como para el módulo de campo autocohérente, aunque para el primero no hay ningún inconveniente en utilizar cualquier método de diagonalización directo. Se hace necesario seleccionar adecuadamente las rotaciones MO del primer ciclo, pero a partir de éste, el cálculo converge sin dificultad. No se impone ninguna condición de mínimo ni máximo en la búsqueda de la rotación óptima. A fin de cuentas, el estado relativista corresponde a un estado estacionario, sea cual sea su naturaleza.

11.1 LAS ROTACIONES DE JACOBI

El método de las rotaciones de Jacobi ha sido desarrollado por Carbó y aplicado al método monoconfiguracional, a interacción de configuraciones y al método multiconfiguracional (Carbó, 1982, 1983, 1985, 1989). Aquí se adapta el formalismo al método multiconfiguracional relativista.

Una rotación de Jacobi consiste en una transformación unitaria de un par de objetos mecánico-cuánticos de primer orden, tales como :

- Los biespinores atómicos (ocupados y virtuales de energía positiva y de energía negativa) en el módulo MO.
- Las configuraciones de estado en el módulo CI, que son funciones propias del momento angular total y de su componente z.

Una rotación de Jacobi de dos de tales objetos (que simbolizaremos por $[p]$ y $[q]$) se puede expresar en la forma

siguiente:

$$[p] \longrightarrow c[p] - s[q]$$

[11.1.1]

$$[q] \longrightarrow s[p] + c[q]$$

siendo s el seno del ángulo de rotación y c el coseno del mismo.

Al efectuar una rotación de Jacobi el valor de la energía del sistema se transforma de una forma bien definida. Esto es lo que permite la búsqueda de puntos de energía estacionaria.

También otras cantidades como integrales o elementos de matriz se transforman según unas reglas perfectamente definidas, lo que hace posible clasificar estas cantidades en diversos tipos de objetos mecánico-cuánticos de segundo, tercero, etc. orden :

Objetos de segundo orden que simbolizaremos por $[pq]$ son los que se transforman como el producto tensorial de objetos de primer orden :

$$[pq] = [p] \times [q]$$

[11.1.2]

$$[pp] \longrightarrow c^2 \cdot [pp] - c.s.([pq] + [qp]) + s^2 \cdot [qq]$$

$$[pq] \longrightarrow c.s.([pp] - [qq]) + c^2 \cdot [pq] - s^2 \cdot [qp]$$

[11.1.3]

$$[qp] \longrightarrow c.s.([pp] - [qq]) + c^2 \cdot [qp] - s^2 \cdot [pq]$$

$$[qq] \longrightarrow s^2 \cdot [pp] + c.s.([pq] + [qp]) + c^2 \cdot [qq]$$

Objetos de tercer orden que se simbolizan por [pqr] son los que se transforman como el producto tensorial de objetos de primer orden con objetos de segundo orden :

$$[pqr] = [p]x[q]x[r] = [p]x[qr] = [pq]x[r] = \dots [11.1.4]$$

Objetos de orden n , que se representan con el símbolo $[\Phi(1), \Phi(2), \dots, \Phi(n)]$, son los que se transforman en una rotación de Jacobi como uno cualquiera de los productos tensoriales :

$$[\Phi(1), \Phi(2), \dots, \Phi(n)] = [\Phi(1), \Phi(2), \dots, \Phi(n-1)]x[\Phi(n)] =$$

$$= [\Phi(1), \Phi(2), \dots, \Phi(n-2)]x[\Phi(n-1), \Phi(n)] = \dots =$$

$$= \dots = [\Phi(1)]x[\Phi(2), \Phi(3), \dots, \Phi(n-1), \Phi(n)] \quad [11.1.5]$$

Se transforman como objetos de primer orden en las rotaciones de Jacobi los biespinores y las configuraciones de estado. Los elementos de la matriz CI y las integrales de un electrón se transforman como objetos de primer orden si la rotación de Jacobi sólo afecta a un índice o como objetos de segundo orden si afecta a los dos índices. Las integrales de dos electrones se transforman como objetos de primer, segundo, tercero o cuarto orden, según el número de índices a los que afecte la rotación.

11.2 EXPRESIÓN MULTICONFIGURACIONAL DE LA ENERGÍA

La función de onda multiconfiguracional tiene la forma dada por la expresión :

$$\Theta = \sum_K c_K |K\rangle \quad [11.2.1]$$

en la que $|K\rangle$ representa una configuración y c_K es el coeficiente de combinación lineal de esta configuración en el estado. La configuración es una combinación de simetría de determinantes construidos con los biespinores atómicos.

La expresión de la energía correspondiente a la función MC anterior, en términos de las configuraciones o de los biespinores es :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{KL} c_K c_L \langle K | H | L \rangle = \\ &= \sum_{i,j} w_{ij} \langle i | h | j \rangle + \sum_{i,j,k,l,n} \Gamma^n_{ijkl} \langle ij | r_{<}^n / r_{>}^{n+1} | kl \rangle \end{aligned} \quad [11.2.2]$$

Los coeficientes w (matriz densidad de primer orden) y Γ (matriz densidad de segundo orden) están determinados por los coeficientes c_K y por la ocupación de los biespinores en las configuraciones $|K\rangle$.

Si se efectúa una rotación sobre las configuraciones (módulo CI) la energía se modifica de acuerdo con :

$$\delta E = (c-1) \epsilon_{10} + s \epsilon_{01} + s c \epsilon_{11} + s^2 \epsilon_{02} \quad [11.2.3]$$

estando los parámetros ϵ determinados por los valores de los elementos de matriz del hamiltoniano :

$$\begin{aligned} \epsilon_{10} &= 2 \cdot \Sigma' C_I \cdot (C_P \cdot H_{IP} + C_Q \cdot H_{IQ}) \\ \epsilon_{01} &= 2 \cdot \Sigma' C_I \cdot (C_P \cdot H_{IQ} - C_Q \cdot H_{IP}) \\ \epsilon_{11} &= 2 \cdot (C_P^2 - C_Q^2) \cdot H_{PQ} + 2 \cdot C_P \cdot C_Q \cdot (H_{QQ} - H_{PP}) \\ \epsilon_{02} &= (C_P^2 - C_Q^2) \cdot (H_{QQ} - H_{PP}) - 4 \cdot C_P \cdot C_Q \cdot H_{PQ} \end{aligned} \quad [11.2.4]$$

En las sumas Σ' respecto al índice I, éste debe ser diferente de P y de Q.

Una rotación de Jacobi de los biespinores atómicos (módulo MO) modifica la energía en la cantidad :

$$\begin{aligned}\delta E = & (c-1) \epsilon_{10} + s (\epsilon_{01} + c \epsilon_{11}) + s^2 (\epsilon_{02} + c \epsilon_{12}) \\ & + s^3 (\epsilon_{03} + c \epsilon_{13}) + s^4 \epsilon_{04}\end{aligned}\quad [11.2.5]$$

estando los parámetros ϵ determinados por los valores de las integrales mono y bielectrónicas entre biespinores atómicos por las igualdades :

$$\begin{aligned}\epsilon_{04} = & \sum_n \{ (\Gamma^n_{pppp} + \Gamma^n_{qqqq} - \Gamma^n_{ppqq} - \Gamma^n_{pqpq}) \cdot [(pp/n(pp) + \\ & (qq/n(qq) - 2(pp/n(qq) - 4(pq/n/pq)] + 4(\Gamma^n_{pppq} - \Gamma^n_{pqqq}) \times \\ & \times [(pp/n/pq) - (pq/n/qq)]\}\end{aligned}\quad [11.2.6]$$

$$\begin{aligned}\epsilon_{03} = & \sum_n \{ \sum_i' [(\Gamma^n_{iqqq} - \Gamma^n_{ippq} - \Gamma^n_{iqpp}) \cdot [(ip/n(pp) - \\ & - 2(iq/n/pq) - (ip/n/qq)] - (\Gamma^n_{ippp} - \Gamma^n_{iqpq} - \\ & - \Gamma^n_{ipqq}) \cdot [(iq/n/qq) - 2(ip/n/pq) - (iq/n/pp)]]\}\end{aligned}\quad [11.2.7]$$

$$\begin{aligned}\epsilon_{12} = & \sum_n \{ \sum_i' [(\Gamma^n_{iqpq} + \Gamma^n_{ipqq} - \Gamma^n_{ippp}) \cdot [(ip/n(pp) - \\ & - 2(iq/n/pq) - (ip/n/qq)] + (\Gamma^n_{ippq} + \Gamma^n_{iqpp} - \Gamma^n_{iqqq}) \times \\ & \times [(iq/n/qq) - 2(ip/n/pq) - (iq/n/pp)]]\}\end{aligned}\quad [11.2.8]$$

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{11} = & 2(w_{qq} - w_{pp}) \cdot h_{pq} - w_{pq} \cdot (h_{qq} - h_{pp}) + \sum_n \{ \\
 & 4[\Gamma_{qqqq}^n \cdot (pq/n/qq) - \Gamma_{pppp}^n \cdot (pp/n/pq)] + 2[\Gamma_{ppqq}^n + \Gamma_{pqpq}^n] \times \\
 & \times [(pp/n/pq) - (pq/n/qq)] + \Gamma_{pppq}^n \cdot [(pp/n/pp) - \\
 & (pp/n/qq) - 2(pq/n/pq)] - \Gamma_{qqpq}^n \cdot [(qq/n/qq) - (pp/n/qq) \\
 & - 2(pq/n/pq)] + \sum_{i,j} [2(\Gamma_{ijqq}^n - \Gamma_{ijpp}^n)(ij/n/pq) - \Gamma_{ijpq}^n \times \\
 & [(ij/n/qq) - (ij/n/pp)] + (\Gamma_{iqjq}^n - \Gamma_{ipjp}^n) \cdot [(ip/n/jq) + \\
 & (iq/n/jp)] - \Gamma_{ipjq}^n \cdot [(iq/n/jq) - (ip/n/jp)]] \} \quad [11.2.9]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{10} = & \sum_i [w_{ip} \cdot h_{ip} + w_{iq} \cdot h_{iq}] + \sum_n \{ \Gamma_{ippp}^n \cdot (ip/n/pp) + \\
 & \Gamma_{ippq}^n \cdot (ip/n/pq) + \Gamma_{ipqq}^n \cdot (ip/n/qq) + \Gamma_{iqpp}^n \cdot (iq/n/pp) + \\
 & + \Gamma_{iqpq}^n \cdot (iq/n/pq) + \Gamma_{iqqq}^n \cdot (iq/n/qq) \} + \\
 & + \sum_n \sum_{i,k,l} [\Gamma_{ipkl}^n \cdot (ip/n/kl) + \Gamma_{iqkl}^n \cdot (iq/n/kl)] \quad [11.2.10]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{02} = & (w_{pp} - w_{qq}) \cdot (h_{qq} - h_{pp}) - 2 \cdot w_{pq} \cdot h_{pq} + \sum_n \{ \\
 & + (\Gamma_{ppqq}^n + \Gamma_{pqpq}^n) \cdot [(pp/n/pp) + (qq/n/qq) - 2(pp/n/qq) \\
 & - 4(pq/n/pq)] - 2\Gamma_{pppp}^n \cdot [(pp/n/pp) - (pp/n/qq) - 2(pq/n/pq)] - \\
 & - 2\Gamma_{qqqq}^n \cdot [(qq/n/qq) - (pp/n/qq) - 2(pq/n/pq)] - \\
 & - 4(\Gamma_{pppq}^n - \Gamma_{pqqq}^n) \cdot [(pp/n/pq) - (pq/n/qq)] - \\
 & - (\Gamma_{pqqq}^n + \Gamma_{pppq}^n) \cdot [(pp/n/pq) + (pq/n/qq)] +
 \end{aligned}$$

El Método Multiconfiguracional Relativista

$$\begin{aligned}
 & + \sum'_{i,j} [(\Gamma^n_{ijpp} - \Gamma^n_{ijqq}) \cdot [(ij/n/qq) - (ij/n/pp)] - \\
 & - 2\Gamma^n_{ijpq} \cdot (ij/n/pq) + (\Gamma^n_{ipjp} - \Gamma^n_{iqjq}) \cdot [(iq/n/jq) \\
 & - (ip/n/jp)]] - \sum'_{i,j} \Gamma^n_{ipjq} \cdot [(ip/n/jq) + (iq/n/jp)] \quad [11.2.11]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{01} = & \sum_i [w_{iq} \cdot h_{iq} - w_{ip} \cdot h_{ip}] + \sum_n \{ \Gamma^n_{iqqq} \cdot [2(iq/n/pq) + \\
 & + (ip/n/qq)] - \Gamma^n_{iqpq} \cdot [(iq/n/qq) - (iq/n/pp) - (ip/n/pq)] + \\
 & + \Gamma^n_{iqpp} \cdot [(ip/n/pp) - 2(iq/n/pq)] - \Gamma^n_{ippp} \cdot [2(ip/n/pq) + \\
 & + (iq/n/pp)] + \Gamma^n_{ippq} \cdot [(ip/n/pp) - (ip/n/qq) - (iq/n/pq)] - \\
 & - \Gamma^n_{ipqq} \cdot [(iq/n/qq) - 2(ip/n/pq)] + \sum'_{k,l} [\Gamma^n_{iqkl} \cdot (ip/n/kl) - \\
 & - \Gamma^n_{ipkl} \cdot (iq/n/kl)]] \quad [11.2.12]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{13} = & \sum_n \{ 4(\Gamma^n_{pppp} + \Gamma^n_{qqqq} - \Gamma^n_{ppqq} - \Gamma^n_{pqpq}) \cdot [(pp/n/pq) - \\
 & - (pq/n/qq)] - (\Gamma^n_{pppq} - \Gamma^n_{pqqq}) \cdot [(pp/n/pp) + \\
 & + (qq/n/qq) - 2(pp/n/qq) - 4(pq/n/pq)] \} \quad [11.2.13]
 \end{aligned}$$

$$\text{siendo : } (ij/n/kl) = \langle ij | r_{<}^n / r_{>}^{n+1} | kl \rangle \quad [11.2.14]$$

En las sumas Σ' , los índices respecto a los que se suma no pueden tomar los valores p o q.

Conviene dejar claro que cuando hablamos de una rotación de biespinores nos estamos refiriendo a una rotación simultánea de todos los biespinores que forman la capa, es decir, la rotación de la capa o biespinor 3p- con la capa

4p- supone la rotación simultánea de 3p- $(+\frac{1}{2})$ con 4p- $(+\frac{1}{2})$ y de 3p- $(-\frac{1}{2})$ con 4p- $(-\frac{1}{2})$ a fin de mantener 3p- y 4p- como representaciones irreducibles.

11.3 DETERMINACIÓN DEL ÁNGULO ÓPTIMO DE ROTACIÓN

La condición de punto estacionario en las rotaciones de Jacobi es :

$$d(\delta E)/ds = 0 \quad [11.3.1]$$

y por tanto esta condición es la que se utiliza en cada paso para determinar el ángulo de rotación óptimo.

Si se está muy cerca del punto estacionario :

$$c \rightarrow 1 \quad y \quad s \rightarrow 0 \quad t = s/c \rightarrow s \quad [11.3.2]$$

que para las rotaciones CI conduce a :

$$d(\delta E)/dt \approx -t \epsilon_{10} + \epsilon_{01} + c \epsilon_{11} + 2s \epsilon_{02} = 0 \quad [11.3.3]$$

$$s \approx (\epsilon_{01} + \epsilon_{11}) / (\epsilon_{10} - 2\epsilon_{02})$$

mientras que para las rotaciones MO conduce a:

$$d(\delta E)/ds \approx -t \epsilon_{10} + \epsilon_{01} + c \epsilon_{11} + 2s (\epsilon_{02} + c \epsilon_{12}) \quad [11.3.4]$$

$$s \approx (\epsilon_{01} + \epsilon_{11}) / (\epsilon_{10} - 2(\epsilon_{02} + \epsilon_{12}))$$

Se utilizan estas dos expresiones para el cálculo de ángulo de rotación óptimo. Tal como se ha mencionado, excepto en las primeras rotaciones, estas fórmulas conducen a valores de ángulo correctos. En las primeras rotaciones se

utiliza una resolución por bisección para resolver la ecuación [11.3.1]:

$$d(\delta E)/ds = \text{gradiente de Energía} = 0 \quad [11.3.1]$$

Si se obtienen dos soluciones (una con $s \approx 0$ y otra con $s \approx 1$) se escoge la de menor valor absoluto. Esto suele estar relacionado al principio con una rotación que intercambia un biespinor ocupado con uno vacío y debe ser, por tanto, evitado.

11.4 REALIZACIÓN DE LAS ROTACIONES DE JACOBI

Una vez determinado el valor óptimo de ángulo de rotación, hay que hacer efectiva la rotación. Para las configuraciones de estado, hay que transformar los coeficientes de combinación C_K y con ello queda efectuada la rotación. Para los biespinores atómicos, hay que transformar los coeficientes que dan el desarrollo de los biespinores rotados en la base inicial. Además hay que rotar las integrales de energía de uno y dos electrones, ya que estas integrales están calculadas sobre la base atómica. Estas, se transfieren al iniciar el cálculo desde uno de los dos ficheros de información creados en el programa CI. La rotación ha de efectuarse para todos los valores posibles del superíndice k de la integral.

11.5 INTEGRALES Y MATRICES DENSIDAD

Las matrices densidad de primer y segundo orden se obtienen como promedio ponderado sobre dos espinores (la de primer orden) y cuatro biespinores atómicos (la de segundo orden) de los elementos de matriz entre configuraciones del operador de Dirac y del operador de Coulomb,

respectivamente, utilizando como peso el producto de los coeficientes de las configuraciones de estado :

$$w_{ij} = \sum'_{K,L} c_K c_L \langle K | H_D | L \rangle \quad [11.5.1]$$

$$\Gamma^n_{ijkl} = \sum'_{K,L} c_K c_L d^1(i,k) \cdot d^1(l,j) \cdot \langle K | r_{<}^n / r_{>}^{n+1} | L \rangle \quad [11.5.2]$$

La primera suma Σ' se efectúa de manera que al calcular los elementos de matriz de H_D se consideren solamente aquéllos que contengan los biespinores i y j . En la segunda suma Σ' , solamente se consideran las integrales que contienen los cuatro biespinores i, j, k y l . Además hay que tener en cuenta que también en la matriz densidad de segundo orden cada subíndice toma valores que están condicionados por los de los restantes subíndices y que, por tanto, hay que acumular en una misma dirección las contribuciones correspondientes a varias integrales bielectrónicas equivalentes.

El cálculo de los elementos de la matriz densidad de segundo orden utiliza las integrales radiales de cinco índices, que se mantienen almacenadas en memoria y que se recuperan de forma direccionable con ayuda de los punteros de tres o dos subíndices generados en el programa CI y transferidos en uno de los ficheros de información. Asimismo, es necesaria la utilización de los coeficientes relativistas de Slater, que se obtienen de la misma forma que en el programa CI.

La localización de los elementos de la matriz densidad de primer orden no presenta ninguna dificultad. Los elementos de la matriz densidad de segundo orden se dirigen de forma análoga a las integrales de interacción electrostática con ayuda de otros conjuntos de punteros que dirigen tres o dos subíndices, ya que los elementos de matriz que se

necesitan son solamente aquéllos en que los subíndices se refieren a capas activas. Estos nuevos punteros se calculan cuando se construye la matriz densidad.

11.6 ALGORITMO DE CALCULO CI-MO

Las rotaciones de Jacobi de biespinores atómicos producen una variación de energía (son efectivas), si los dos biespinores que se ruedan son de la misma simetría y pertenecen a capas diferentes. Son rotaciones efectivas las que mezclan orbitales ocupados con orbitales vacíos y las que mezclan capas cerradas con capas abiertas. No son efectivas las rotaciones entre capas cerradas ni entre orbitales vacíos que dejan invariable la energía atómica. Consideraciones análogas pueden hacerse a las rotaciones de configuraciones: las configuraciones utilizadas son las obtenidas a partir del programa CI y las transferidas al programa MC tienen todas los mismos valores propios del momento angular total y de su componente z y todas interactúan entre sí. Desde el punto de vista computacional se considera efectiva una rotación de Jacobi, si la variación de energía que produce (en valor absoluto) supera un valor umbral.

El algoritmo se realiza por repetición de los procesos P1 y P2 :

P1 : Se realizan ciclos de rotaciones CI hasta convergencia del cálculo, es decir, hasta que ya no sea posible realizar más rotaciones efectivas de configuraciones. Esto significa que se optimizan totalmente los coeficientes de las configuraciones.

P2 : Se realizan a continuación ciclos de rotaciones MO de los biespinores atómicos hasta total optimización de los biespinores.

Se considera satisfecho el criterio de convergencia global del proceso MC cuando el valor absoluto de la variación de energía después del proceso P1 + P2 no sobrepasa un valor umbral. Si la convergencia no es satisfactoria se repite el proceso P1 + P2. Si es satisfactoria, se finalizan los ciclos CI y MO de MC.

Hay algoritmos alternativos que no han sido utilizados pero que pueden introducirse sin necesidad de modificar la estructura del programa :

Puede hacerse un ciclo CI sin optimización completa seguido de un ciclo MO sin optimización completa. El proceso se repite hasta convergencia global, es decir, hasta que ya no es posible efectuar rotaciones efectivas de ningún tipo.

El resultado debe ser independiente del algoritmo, aunque uno de ellos puede ser más rápido que los otros.

11.7 TEST PARA LAS ROTACIONES DE JACOBI

Con el fin de asegurar que el proceso MC se efectúa correctamente, la energía se evalúa a partir de la expresión en términos de la matriz y los coeficientes CI, y a partir de la expresión en términos de las matrices densidad y de las integrales de energía de uno y dos electrones. Por supuesto, los dos valores deben coincidir.

De forma opcional, el programa puede evaluar los incrementos de energía en las rotaciones CI y MO a partir de los parámetros ϵ y del ángulo de rotación, y a partir de los valores de la energía antes y después de la rotación.

Puesto que las integrales se transfieren mediante ficheros de información desde el programa CI, hay que tener en cuenta que el cálculo MC exige que se hayan calculado todas las integrales transformadas y no solamente las necesarias en el cálculo CI. Si no se transfieren todas las integrales, hecho que se asume en el programa MC, la recuperación de las direcciones de las mismas se hace incorrectamente y el cálculo produce valores de energía distintos, según se evalúen con la expresión CI o con la MO, por lo que no puede satisfacerse el test de las rotaciones.

11.8 DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA

Dado que las rotaciones de Jacobi CI y MO se resuelven de forma independiente, ha resultado mucho más cómodo diseñar el programa en forma modular. Como solamente se necesita tener cargado en memoria un solo módulo, es posible aumentar la capacidad de cómputo de cada uno de ellos. Algunas subrutinas están contenidas en dos módulos diferentes, pero esto queda más que compensado por las ventajas dichas anteriormente.

El programa MC consta de los siguientes módulos :

El primer módulo (CYCLING) no es más que un archivo de tratamiento por lotes de MS-DOS (o puede ser un programa ejecutable F77L de LAHEY que permite el acceso al sistema operativo) que controla todo el proceso de cálculo de las rotaciones en los módulos ROTATECI, ROTATEMO y CIMATUP y de convergencia global del cálculo en el módulo TESTER.

Este módulo CYCLING es muy breve y por ello, dado que es autoexplicativo y que da una visión general del proceso de cálculo, lo incluimos a continuación.

MÓDULO CYCLING

```
ECHO OFF
rem
rem MODULE CYCLING CONTROLS ALL THE COMPUTATIONAL ALGORITHM
rem
rem delete files from previous run
rem
DEL MC.RES
DEL SIMETRIA.DAT
DEL FORMC.DAT
DEL SAVINGCI.DAT
DEL SAVINGMO.DAT
DEL FORBREIT.DAT
DEL MAGNET.RES
CLS
rem
rem   transfer data files created with CI program
rem
COMMAND /C SEND_ME
rem
rem   read input from data files
rem
C:\PHAR_LAP\RUN386 MAIN.EXP
RENAME MC.RES TEMPUS0.TMP
rem
rem   BEGUINNING OF MC CYCLES
rem
:CYCLER
rem
rem   CI - CONFIGURATION STATE ROTATIONS PART OF MC
rem
C:\PHAR_LAP\RUN386 ROTATECI.EXP
COPY TEMPUS0.TMP+MC.RES TEMPUS1.TMP
DEL MC.RES
DEL TEMPUS0.TMP
```

MÓDULO CYCLING (CONT.)

```
RENAME TEMPUS1.TMP TEMPUS0.TMP
rem
rem MO - ATOMIC BISPINOR ROTATIONS PART OF MC
rem
C:\PHAR_LAP\RUN386 ROTATEMO.EXP
COPY TEMPUS0.TMP+MC.RES TEMPUS1.TMP
DEL MC.RES
DEL TEMPUS0.TMP
RENAME TEMPUS1.TMP TEMPUS0.TMP
rem
rem TEST GLOBAL CONVERGENCE
rem
rem IF TEST IS SATISFIED ERRORLEVEL=0, ELSE =1 OR =2
rem
C:\PHAR_LAP\RUN386 TESTER.EXP
COPY TEMPUS0.TMP+MC.RES TEMPUS1.TMP
DEL MC.RES
DEL TEMPUS0.TMP
RENAME TEMPUS1.TMP TEMPUS0.TMP
rem
IF ERRORLEVEL 2 GOTO UNAB
IF ERRORLEVEL 1 GOTO NOEXIS
IF ERRORLEVEL 0 GOTO EXIS
rem
:NOEXIS
ECHO      >>>> NOW BEGUINNING THE NEXT MC CYCLE
C:\PHAR_LAP\RUN386 CIMATUP.EXP
rem
GOTO CYCLER
:EXIS
ECHO      MC PROCEDURE CONVERGED SUCCESFULLY !
rem
ECHO      >>>> NOW COMPUTING MAGNETIC ENERGY CORRECTION
rem
```

MÓDULO CYCLING (CONT.)

```
C:\PHAR_LAP\RUN386 BREITER.EXP
COPY TEMPUSO.TMP+MAGNET.RES MC.RES
GOTO THE_END
:UNAB
ECHO      WARNING      !!!!!!!!!!!!!!!!
ECHO          ! MC UNABLE TO CONVERGE !
ECHO      WARNING      !!!!!!!!!!!!!!!!
:THE_END
DEL TEMPUSO.TMP
DEL MAGNET.RES
DEL SAVINGCI.DAT
DEL SAVINGMO.DAT
DEL SIMETRIA.DAT
DEL FORMC.DAT
DEL FORBREIT.DAT
ECHO      ****
ECHO      * JOB ENDED. LOOK AT THE RESULTS *
ECHO      ****
```

En primer lugar, el archivo de tratamiento por lotes SEND_ME, transfiere entre directorios del disco los ficheros formc.dat y simetria.dat que contienen la información generada en la interacción de configuraciones que se realiza previamente a fin de generar los datos del MC.

Esta información se lee en el módulo MAIN, en el que además se inician zonas COMMON y se calculan por una sola vez toda una serie de valores constantes que son necesarios en el cálculo. Este módulo reparte y almacena estos datos en los ficheros savingci.dat y savingmo.dat que se utilizan en la transferencia de información entre los otros módulos que intervienen en los ciclos MC.

El Método Multiconfiguracional Relativista

Estos otros módulos de los ciclos MC son ROTATECI, ROTATEMO, CIMATUP y TESTER.

El módulo ROTATECI efectúa las rotaciones CI de las configuraciones del MC, es decir, el proceso P1 del algoritmo. A partir de la matriz de CI, calcula para cada rotación de Jacobi de dos configuraciones los valores de los parámetros ϵ que caracterizan la rotación, determina el ángulo de rotación óptimo y efectúa la rotación cambiando los valores de los coeficientes CI del estado. Si se han encontrado rotaciones efectivas (las que hacen variar la energía por encima de un valor umbral), se repite el mismo proceso iterativamente, hasta que ya no sea posible encontrar alguna rotación efectiva. Así se efectúa una optimización total de los coeficientes CI.

A continuación, el módulo ROTATEMO efectúa las rotaciones MO de los biespinores atómicos del MC. En primer lugar, con los nuevos coeficientes CI obtenidos en el proceso P1, se calculan los nuevos valores de las matrices densidad w y Γ . Para cada rotación de Jacobi de un par de biespinores, se calculan los parámetros que caracterizan la rotación, se busca el ángulo de la rotación óptima, y si la rotación es efectiva, se rotan los biespinores y las integrales de uno y dos electrones. Una vez efectuadas las rotaciones efectivas de todos los pares de biespinores se repite el proceso hasta que no haya rotaciones efectivas. Cuando esto ocurre, acaba el proceso P2.

Finalmente, el mismo módulo ROTATEMO comprueba si se satisface el criterio de convergencia global. Si se satisface, se procede al cálculo de las integrales atómicas de uno y dos electrones, de las energías cinética y potencial, del coeficiente del virial, etc. y se genera el fichero forbreit.dat.

TESTER determina en este momento cómo debe proseguir el cálculo. Si se satisfacen las condiciones de convergencia global, tal como se ha explicado anteriormente, se devuelve al sistema operativo el parámetro errorlevel = 0. Si no se ha producido la convergencia y no se ha alcanzado el valor límite para el número de ciclos MC, se devuelve el valor errorlevel = 1. Si por el contrario, se sobrepasa este límite de número de ciclos, se devuelve el valor del parámetro errorlevel = 2.

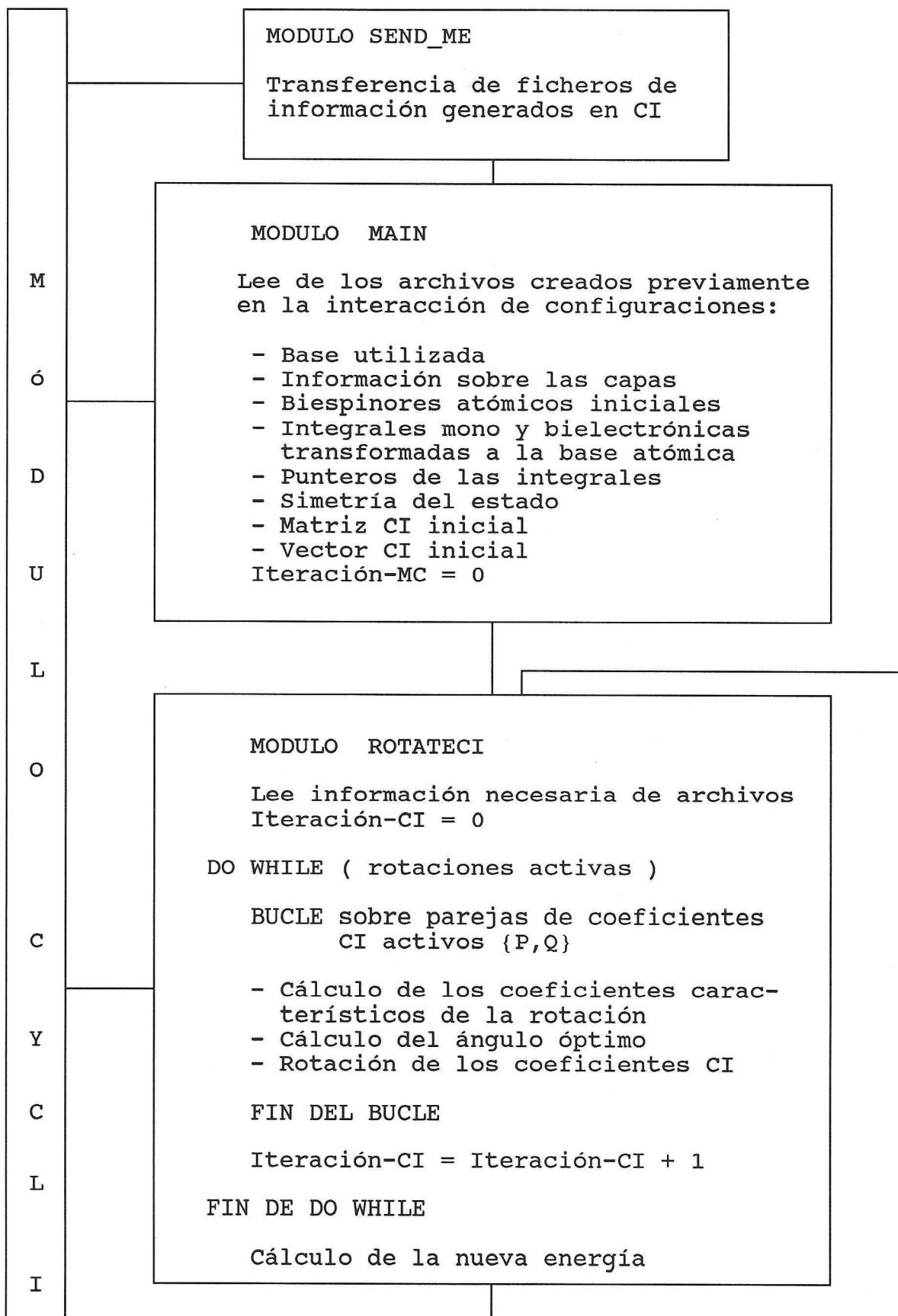
El módulo CYCLING reconoce a continuación el valor devuelto de errorlevel. Si es la unidad, se llama al módulo CIMATUP, en el que se calculan, con los nuevos biespinores atómicos y las nuevas integrales mono y bielectrónicas, los valores de los elementos de la nueva matriz de CI para continuar con un nuevo ciclo MC. Si el valor es dos, el cálculo finaliza por exceso de ciclos MC.

Si el valor de errorlevel es nulo, se llama al módulo BREITER, que a partir de la información contenida en el fichero forbreit.dat calcula el valor de la corrección magnética a la energía MC y a continuación finaliza el cálculo. Los resultados se obtienen en el fichero MC.RES.

Al igual que el resto de los programas del bloque, la programación se ha hecho utilizando FORTRAN-77 (F77L de LAHEY o NDP Fortran-386 de Microway).

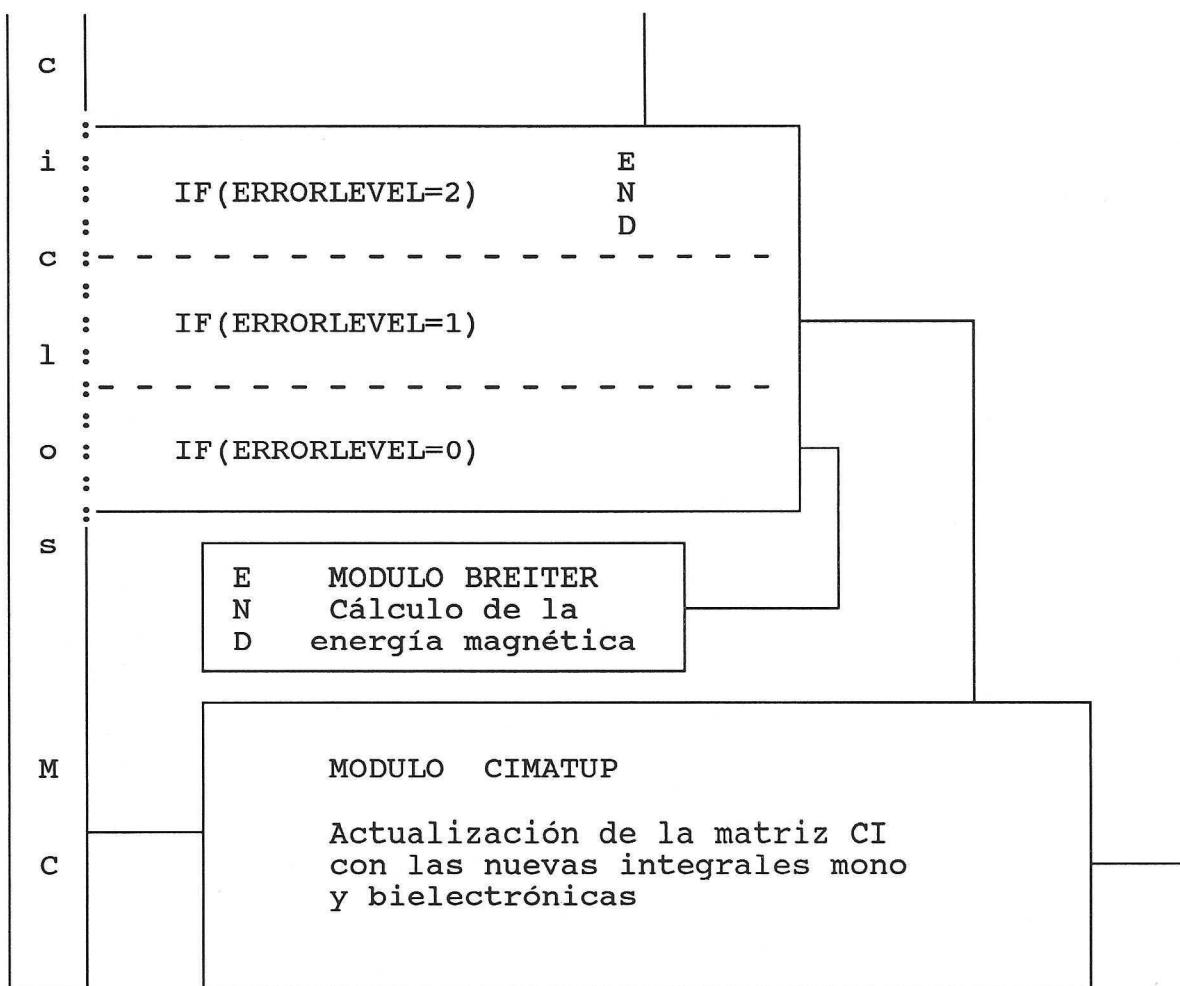
11.8.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE CÁLCULO

El diagrama de flujo que se presenta a continuación resume de forma esquemática las explicaciones dadas en el apartado 11.8.



N MODULO ROTATEMO
G Lee información necesaria de archivos
Actualización de las matrices w y Γ
Iteración-MO = 0
:
DO WHILE (haya rotaciones activas)
BUCLE sobre parejas de biespinores
atómicos activos {p,q}
C - Cálculo de los coeficientes caracte-
rísticos de la rotación
- Cálculo del ángulo óptimo
- Rotación de los biespinores y
de las integrales
n FIN DEL BUQUE
t Iteración-MO = Iteración-MO + 1
r FIN DE DO WHILE
o Cálculo de la nueva energía
l Iteración-MC=Iteración-MC + 1
Probar la convergencia del ciclo MC
Si converge, se procede al cálculo
de energías cinética, potencial, vi-
rial y crea el fichero forbreit.dat

d e MODULO TESTER
Prueba si se satisfacen las condi-
ciones de convergencia :
l - Si converge : ERRORLEVEL = 0
- Si no converge :
o - Si Iteración-MC ≤ Número límite
ERRORLEVEL = 1
s - Si Iteración-MC > Número límite
ERRORLEVEL = 2



11.9 APROXIMACIÓN AL DESDOBLAMIENTO DE ESTRUCTURA FINA EN 2^3P DEL ATOMO DE HELIO Y DEL ION LITIO⁺

Diversos autores han efectuado cálculos de desdoblamiento de estructura fina, tanto de los estados simplemente excitados como de los doblemente excitados en el helio y el ion litio positivo, (Schiff, 1964, 1969; Aspromallis, 1983), con una precisión muy elevada en el cálculo. Estos cálculos han sido realizados utilizando la aproximación de Pauli del hamiltoniano de Breit, y los efectos relativistas que contribuyen esencialmente al desdoblamiento, son el término de interacción spin-órbita y el término de interacción spin-spin.

La interacción spin-órbita se deriva del operador de Dirac y representa la interacción entre el momento magnético de spin y el momento magnético orbital de los electrones. Este término desdobra el nivel energético de un átomo según los valores del momento angular total. La interacción spin-spin se deriva del operador de Breit y representa la interacción magnética entre los espines de los dos electrones. Estas dos interacciones consideradas por separado suelen conducir a diferentes ordenaciones de los términos del desdoblamiento. Han de ser consideradas a la vez y el balance energético conjunto es el que determina la estructura fina.

Aunque con una base pequeña para el desarrollo de los biespinores, la precisión de los resultados es algo escasa, nos ha parecido interesante intentar reproducir las estructuras finas del primer triplete-P en el átomo de helio y en el ion litio positivo, ya que sus desdoblamientos son

El Método Multiconfiguracional Relativista

diferentes, tal como se indica en el diagrama siguiente :



11.9.1 EL ESPECTRO DEL HELIO

Para el helio, los estados doblemente excitados son de mayor energía que el estado fundamental del ion helio positivo y son por tanto, estados no ligados del continuo. Además, es más probable la disociación de estos estados que la transición radiativa a un estado ligado.

Por ello, los estados de importancia en el espectro del helio son aquéllos en que al menos un electrón se encuentra en el estado fundamental. Estos estados son singuletes (parahelio) o tripletes (ortohelio). Solamente hay estructura fina en el ortohelio. Los primeros estados del helio son los siguientes :

CONFIGURACION	ESTADOS	PARIDAD	J
$1s^1 1s^1$	1^1S	g	0
$1s^1 2s^1$	2^3S	g	1
$1s^1 2s^1$	2^1S	g	0
$1s^1 2p^1$	2^3P	u	0,1,2
$1s^1 2p^1$	2^1P	u	1

11.9.2 MÉTODO DE CÁLCULO

En primer lugar se ha procedido a la optimización de los exponentes relativistas de la base (compensada) utilizada en el cálculo. Esta optimización se ha efectuado para el estado $J = 2$ del 2^3P , que es el de menor energía para esta simetría. Esto supone la optimización de los exponentes de los espinores superiores de $1s+$, $2s+$, $3s+$, $2p-$ y $3p-$. Los exponentes de $2p+$ y $3p+$ se han tomado idénticos a los de $2p-$ y $3p-$ respectivamente. La utilización de bases no optimizadas conduce a desdoblamientos muy imprecisos, aunque den la ordenación correcta de los términos.

Los efectos relativistas mencionados anteriormente están presentes en el cálculo (y no como perturbaciones) que realizamos ya que la interacción spin-órbita está contenida en el operador de Dirac del hamiltoniano polielectrónico, mientras que la interacción spin-spin está contenida en el operador de Breit (interacción magnética), que se calcula como una perturbación de primer orden a la energía multiconfiguracional. Las expresiones correctas para los elementos matriciales de la interacción magnética se dan en el apéndice E.

Los grupos de simetría relativistas se identifican por el valor del momento angular total y por la paridad "gerade" (g) o "ungerade" (u) y por tanto, no es necesario hacer intervenir en el cálculo aquéllos estados en los que los dos electrones estén en biespinores del mismo tipo ($s+$, $p-$ o $p+$) ya que la paridad de estos estados es de tipo g, mientras que el estado 2^3P del que queremos hallar la estructura fina es de paridad u. Se hacen intervenir solamente los estados excitados de paridad u con un electrón en los biespinores $1s+$, $2s+$ o $3s+$ y con un electrón en los biespinores

El Método Multiconfiguracional Relativista

$2p^-$, $2p^+$, $3p^-$ o $3p^+$. Las configuraciones relativistas y los estados de ellas derivados se relacionan según se indica a continuación :

CONFIGURACION	ESTADO	PARIDAD
ns^{+1}, np^{-1}	$J = 0, 1$	u
ns^{+1}, np^{+1}	$J = 1, 2$	u

11.9.3 BASES UTILIZADAS

Se han utilizado las siguientes bases de STO para el desarrollo de los espinores superiores :

Helio : Base optimizada para $J = 2$ de $2\ ^3P(u)$

Espinor	Exponente	Espinor	Exponente
$1s^+$	2.00081109	$2p^-$	0.98387029
$2s^+$	1.04311982	$2p^+$	0.98387029
$3s^+$	0.36245625	$3p^-$	0.63831761
		$3p^+$	0.63831761

Ion litio + 1 : Base optimizada para $J = 2$ de $2^3P(u)$

Espinor	Exponente	Espinor	Exponente
1s+	2.99467615	2p-	1.08252572
2s+	1.37747314	2p+	1.08252572
3s+	0.41263337	3p-	0.04771959
		3p+	0.04771959

Las bases se completan con los espinores inferiores, cuyos exponentes son los mismos que los de los de los superiores. Las bases están compensadas, de modo que hay cinco espinores inferiores para la simetría s+, cuatro para p- y tres para p+.

11.9.4 RESULTADOS

En la tabla 11.9.4.I se dan los valores de la energía multiconfiguracional (sin incluir la energía magnética), la energía magnética y la energía total para el átomo de helio. En la tabla 11.9.4.II se dan los valores de las separaciones entre los términos del desdoblamiento en este trabajo (columna E.T.), comparados con los de otros autores (Bethe, 1957): a) Aproximación de Bethe y Salpeter ; b) Calculados por Breit; c) Calculados por Araki; d) Experimentales. En las tablas 11.9.4.III y 11.9.4.IV se dan los valores análogos para el ion Litio.

Es interesante observar que la energía multiconfiguracional que no incluye la interacción magnética conduce tanto

El Método Multiconfiguracional Relativista

para el helio como para el ion litio a multipletes regulares. Es la interacción magnética la que para el helio transforma el multiplete regular en un multiplete invertido y la que para el ion litio lo transforma en un multiplete parcialmente invertido, quedando ordenados los estados tal como se esquematiza en el diagrama dado anteriormente.

TABLA 11.9.4.I. Energías multiconfiguracional, magnética y total para los términos del 2^3P del helio (a.u.)

Término	Energía m.c.	Energía magnética	Energía total
$J = 0$	-2.131997868	0.89538×10^{-5}	-2.131988914
$J = 1$	-2.131997109	0.33016×10^{-5}	-2.131993807
$J = 2$	-2.131995589	0.98323×10^{-6}	-2.131994607

TABLA 11.9.4.III. Desdoblamiento de estructura fina del 2^3P del helio (cm^{-1})

Términos	E.T.	Bethe	Breit	Araki	Exp.
$^3P_0 - ^3P_1$	1.07	0.84	0.97	0.94	0.99
$^3P_0 - ^3P_2$	1.25	0.79	1.11	1.01	1.07
$^3P_1 - ^3P_2$	0.18	-0.05	0.14	0.07	0.08

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 11.9.4.III. Energías multiconfiguracional, magnética y total para los términos del 2^3P del Li^{+1} (a.u.)

Término	Energía m.c.	Energía magnética	Energía total
$J = 0$	-5.023998861	0.59835×10^{-4}	-5.023939025
$J = 1$	-5.023988298	0.23242×10^{-4}	-5.023965056
$J = 2$	-5.023967147	0.75786×10^{-5}	-5.023959568

TABLA 11.9.4.IV. Desdoblamiento de estructura fina del 2^3P del ion Li^{+1} (cm^{-1})

Términos	E.T.	Bethe	Exp.
$^3P_0 - ^3P_1$	5.71	5.82	5.1
$^3P_0 - ^3P_2$	4.51	3.49	3.0
$^3P_1 - ^3P_2$	-1.20	-2.33	-2.1

11.9.5 CONCLUSIONES

El análisis de la estructura fina de los átomos requiere la inclusión de la interacción de Breit, asociada al intercambio de un fotón entre dos electrones. El hamiltoniano polielectrónico construido a partir de los operadores de Dirac y de la interacción de Coulomb no es suficiente para

El Método Multiconfiguracional Relativista

explicar la ordenación de los términos espectrales. Las discrepancias cuantitativas entre los valores obtenidos en este trabajo y los experimentales se deben a la inexactitud de las bases utilizadas en el cálculo.

11.10 CÁLCULOS MULTICONFIGURACIONALES EN SISTEMAS ATÓMICOS (O(neutro), Fe(+18) y Hg(+72))

Se utilizan los programas desarrollados para efectuar el estudio de la estructura fina de los siguientes sistemas atómicos isoelectrónicos: O(neutro), Fe(+18), Hg(+72). También se estudia la estructura fina para los estados del Fe(+18) con un hueco en la capa K, y se dan los valores de las frecuencias de las transiciones radiativas en que un electrón 2p- o 2p+ ocupa el hueco 1s+. La interacción magnética (apéndice E), que tiene en estos sistemas gran importancia en cuanto a la determinación de las energías de los términos multiplete, se trata como una perturbación de primer orden. No se incluye en estos cálculos la energía del término de retardo, que es bastante menor que el del magnético.

Takashi Kagawa (Kagawa, 1980) ha realizado cálculos en estos sistemas, utilizando el método de expansión de Roothaan. Aunque Kagawa utiliza un modelo de núcleo no puntual y utiliza para las funciones base números cuánticos principales no enteros, los resultados de ambos trabajos son perfectamente comparables.

La exactitud del método de expansión de Roothaan es menor que la de los cálculos numéricos, debido al imprescindible truncamiento que se hace en la base utilizada. La mayor dificultad reside en la necesidad de obtener bases truncadas suficientemente correctas para los cálculos relativistas. Tal como se ha explicado en el capítulo de optimización, esto suele exigir mucho tiempo de cálculo. Una posibilidad es la de utilizar una base común para los espines superiores e inferiores. También es posible

utilizar una base común para las simetrías que corresponden a un mismo valor del momento angular orbital. Esto es lo que se hace en este estudio.

11.10.1 EL CÁLCULO NUMÉRICO

Los cálculos se han efectuado siguiendo el procedimiento que a continuación se detalla :

En primer lugar, se realiza un cálculo monoconfiguracional sobre un estado, que para estos sistemas es el estado de menor energía con $J = 2$ de la configuración relativista $2s+(2)2p-(2)2p+(2)$. Los biespinores atómicos obtenidos de este modo, son los que se utilizan en los siguientes cálculos.

A continuación se realiza un cálculo de interacción de configuraciones para cada uno de los estados que se originan por movimiento de electrones en las capas $2s+, 2p-$ y $2p+$. En total hay 10 términos electrónicos, de los cuales cuatro corresponden a $J=0$, tres a $J=1$ y tres a $J=2$.

A partir de los anteriores resultados, y para cada uno de estos estados, se realiza el cálculo multiconfiguracional, en el que se optimizan todos los biespinores atómicos, tanto los ocupados como los virtuales de energía positiva y de energía negativa, así como los coeficientes de interacción de los determinantes.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas del apartado 11.10.3.3 : 11.10.3.3.I-II para el oxígeno; 11.10.3.3.III-IV para el hierro (+18); 11.10.3.3.V-VI para el Mercurio (+72); 11.10.3.3.VII-VIII para estados con huecos en la capa K del hierro (+18).

11.10.2 LA CORRELACIÓN ELECTRÓNICA

La correlación electrónica es muy importante en el esquema relativista. Ya se ha mencionado la imposibilidad de estudiar muchos estados con un esquema monoconfiguracional, debido a la interacción entre configuraciones que difieren en la posición de sus electrones en capas de simetrías tales como p- y p+, o d- y d+, ,etc. Por tanto, en el esquema relativista, uno de los orígenes de la correlación electrónica es debido al desdoblamiento de los tipos de simetría que ocurre cuando se pasa de los grupos de simetría sencillos a los grupos dobles. Esto hace que en los cálculos CI o MC haya que incluir todas las configuraciones relativistas que se derivan de una misma configuración clásica y que llamaremos configuraciones acopladas.

Por supuesto, también existe una correlación electrónica cuyo origen no reside en las causas anteriores, y que es la que propiamente debe considerarse como efecto de correlación.

11.10.3 PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS

11.10.3.1 CONFIGURACIONES Y ESTADOS DEL CALCULO MC

Se consideran todas las excitaciones electrónicas posibles entre las capas 2s+, 2p- y 2p+, con las siguientes configuraciones y estados relativistas :

CONFIGURACIÓN	SÍMBOLO	ESTADOS
2s+(2) 2p-(2) 2p+(2)	1>	J = 0,2
2s+(2) 2p-(1) 2p+(3)	2>	J = 1,2
2s+(2) 2p-(0) 2p+(4)	3>	J = 0

El Método Multiconfiguracional Relativista

CONFIGURACIÓN	SÍMBOLO	ESTADOS
$2s+(1)2p-(2)2p+(3)$	$ 4\rangle$	$J = 1,2$
$2s+(1)2p-(1)2p+(4)$	$ 5\rangle$	$J = 0,1$
$2s+(0)2p-(2)2p+(4)$	$ 6\rangle$	$J = 0$

Las configuraciones $|1\rangle$, $|2\rangle$ y $|3\rangle$ son configuraciones acopladas que derivan de la configuración no-relativista $2s^2 2p^4$. Lo mismo ocurre con las configuraciones $|4\rangle$ y $|5\rangle$ que derivan de la $2s^1 2p^5$. La configuración $|6\rangle$ no está acoplada y corresponde a la clásica $2p^6$.

Para el estudio de los estados del Fe(+18) con un hueco en la capa K se hacen intervenir las siguientes configuraciones y estados :

CONFIGURACIÓN	ESTADOS
$1s+(1)2s+(2)2p-(2)2p+(3)$	$J = 1,2$
$1s+(1)2s+(2)2p-(1)2p+(4)$	$J = 0,1$
$1s+(1)2s+(2)2p-(1)2p+(4)$	$J = 0,1$

11.10.3.2 BASES UTILIZADAS

Las bases utilizadas en los cálculos son STO. Para el oxígeno se utilizan las funciones Hartree-Fock de Clementi y Roetti del 3P ; para el hierro +18 se emplean las primeras funciones Hartree-Fock de Clementi y Roetti del 5D del

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

hierro neutro; para el mercurio +72, se usa la base dada en la referencia anterior de Kagawa. La base para los espinores superiores es la misma que para los inferiores, excepto para la simetría p-, en la que se incluyen funciones con n=1 en la base de los espinores inferiores. Los exponentes de los STO utilizados en este trabajo son los que se muestran a continuación :

Exponentes				
-----	espinor	Oxígeno	Hierro +18	Mercurio +72
1s+		7.61413	25.73090	94.3225
1s+		13.75740	41.38410	142.7218
2s+		1.69824	21.89900	80.2331
2s+		2.48022	10.61880	39.9692
2s+		4.31196		20.02
2s+		5.86596		
3s+			9.55626	
3s+			7.45884	
2p-, 2p+		1.14394	10.26560	58.4014
2p-, 2p+		1.81730	17.60900	37.4737
2p-, 2p+		3.44988		21.0216
2p-, 2p+		7.56484		12.5712
3p-, 3p+			6.91165	
3p-, 3p+			6.05627	
1p- (*)		1.14394	10.26560	83.4604
1p- (*)		1.81730	17.60900	

Las funciones indicadas con (*) solamente se utilizan en la base de los espinores inferiores.

El Método Multiconfiguracional Relativista

11.10.3.3 RESULTADOS

**TABLA 11.10.3.3.I. ENERGÍAS RELATIVISTAS PARA EL ESTADO FUNDAMENTAL
Y PRIMEROS ESTADOS EXCITADOS DEL OXÍGENO NEUTRO (a.u.)**

ENERGÍA RELATIVISTA MONOCONFIGURACIONAL (3P_2) : -74.83997210

ENERGÍA RELATIVISTA					
Término	J	C.I.	M.C.	Magnética	Total
$2s^2 2p^4$					
3P	2	-74.866213	-74.866242	0.007811	-74.858431
	1	-74.864576	-74.865339	0.007786	-74.857553
	0	-74.863719	-74.865389	0.007735	-74.857654
1D	2	-74.784828	-74.785496	0.007767	-74.777730
1S	0	-74.718467	-74.720799	0.007834	-74.712965
$2s^1 2p^5$					
3P	2	-74.237708	-74.238982	0.007789	-74.231193
	1	-74.235566	-74.238102	0.007719	-74.230383
	0	-74.234498	-74.238868	0.007722	-74.231146
1P	1	-73.921871	-73.926249	0.007748	-73.918501
$2p^6$					
1S	0	-73.300606	-73.310827	0.007747	-73.303080

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 11.10.3.3.II. ENERGÍAS RELATIVISTAS M.C. RELATIVAS AL ESTADO FUNDAMENTAL (cm^{-1}) DEL OXIGENO NEUTRO. SE INCLUYE LA ENERGÍA MAGNÉTICA

Término	Energía relativa		Experimental ^(a)	Kagawa
$2s^2 2p^4$				
3P	2	0	0	0
	1	192.7	158.3	137
	0	170.5	227.0	195
1D	2	17711.7	15867.9	17826
1S	0	31925.8	33792.6	44374
$2s^1 2p^5$				
3P	2	137661.2	126266.8	140411
	1	137839.2	126340.1	139950
	0	137671.5	126383.8	140721
1P	1	206288.4		209738
$2p^6$				
1S	0	341356.2		329383

(a) B.C Fawcett, At. Data Nucl. Data Tables 16, 135 (1975)

El Método Multiconfiguracional Relativista

TABLA 11.10.3.3.III. ENERGÍAS RELATIVISTAS PARA EL ESTADO FUNDAMENTAL Y PRIMEROS ESTADOS EXCITADOS DEL HIERRO +18 (a.u.)

ENERGÍA RELATIVISTA MONOCONFIGURACIONAL (3P_2) : -1052.1614

<u>ENERGÍA RELATIVISTA</u>					
Término	C.I.	M.C.	Magnética	Total	
$2s^2 2p^4$					
3P	2	-1052.2286	-1052.2286	0.4175	-1051.8129
	1	-1051.8185	-1051.8189	0.4099	-1051.4090
	0	-1051.8936	-1051.8944	0.4188	-1051.4756
1D	2	-1051.4405	-1051.4407	0.4026	-1051.0381
1S	0	-1050.7568	-1050.7596	0.4054	-1050.3541
$2s^1 2p^5$					
3P	2	-1047.9727	-1047.9771	0.4230	-1047.5540
	1	-1047.6842	-1047.6887	0.4172	-1047.2715
	0	-1047.4784	-1047.4832	0.4140	-1047.0692
1P	1	-1046.3355	-1046.3445	0.4179	-1045.9266
$2p^6$					
1S	0	-1042.2851	-1042.3116	0.4328	-1041.8788

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 11.10.3.3.IV. ENERGÍAS RELATIVISTAS M.C. RELATIVAS AL ESTADO FUNDAMENTAL (cm^{-1}) DEL HIERRO +18. SE INCLUYE LA ENERGÍA MAGNÉTICA

Término	Energía relativa		Experimental ^(b)	Kagawa
$2s^2 2p^4$				
3P	2	0	0	0
	1	88637	89410	77694
	0	74017	75290	75719
1D	2	170036	169800	176020
1S	0	320145	326160	343040
$2s^1 2p^5$				
3P	2	934689	922770	1092500
	1	996706	984650	1148900
	0	1041105	1029830	1187600
1P	1	1291862	1268400	1468300
$2p^6$				
1S	0	2180255	2134800	2525100

(b) K. Mori, M. Otsuka, and T. Kato, Report No. IPPJ-AM-3, 1977, Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Japan (unpublished).

El Método Multiconfiguracional Relativista

TABLA 11.10.3.3.V. ENERGÍAS RELATIVISTAS PARA EL ESTADO FUNDAMENTAL Y PRIMEROS ESTADOS EXCITADOS DEL MERCURIO +72 (a.u.)

ENERGÍA RELATIVISTA MONOCONFIGURACIONAL (3P_2) : -11769.988

ENERGÍA RELATIVISTA					
Término	C.I.	M.C.	Magnética	Total	
$2s^2 2p^4$					
3P	2	-11769.995	-11769.995	15.401	-11754.595
	1	-11697.705	-11697.711	14.817	-11682.893
	0	-11767.890	-11767.893	15.816	-11752.076
1D	2	-11696.636	-11696.641	14.434	-11682.207
1S	0	-11623.398	-11623.417	14.131	-11609.286
$2s^1 2p^5$					
3P	2	-11678.522	-11678.524	15.521	-11663.003
	1	-11675.185	-11675.189	15.659	-11659.530
	0	-11605.765	-11605.769	14.945	-11590.824
1P	1	-11604.069	-11604.072	14.731	-11589.341
$2p^6$					
1S	0	-11582.220	-11582.232	15.875	-11566.357

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 11.10.3.3.VI. ENERGÍAS RELATIVISTAS M.C. RELATIVAS AL ESTADO FUNDAMENTAL (cm^{-1}) DEL MERCURIO +72. SE INCLUYE LA ENERGÍA MAGNÉTICA

Término		Energía relativa	MCSCF de Kagawa
$2s^2 2p^4$			
3P	2	0	0
	1	0.157365×10^8	0.160750×10^8
	0	0.552685×10^6	0.570853×10^6
1D	2	0.158872×10^8	0.163643×10^8
1S	0	0.318913×10^8	0.327581×10^8
$2s^1 2p^5$			
3P	2	0.201018×10^8	0.201263×10^8
	1	0.208640×10^8	0.209006×10^8
	0	0.359430×10^8	0.363500×10^8
1P	1	0.362686×10^8	0.367534×10^8
$2p^6$			
1S	0	0.413129×10^8	0.412963×10^8

El Método Multiconfiguracional Relativista

**TABLA 11.10.3.3.VII. ENERGÍAS RELATIVISTAS PARA HUECOS EN LA CAPA K EN
EL HIERRO +18 (a.u.)**

<u>ENERGÍA RELATIVISTA</u>					
Término	C.I.	M.C.	Magnética	Total	
$1s^1 2s^2 2p^5$					
3P	2	-813.92437	-814.17111	0.14741	-814.02369
	1	-813.67467	-813.91676	0.16603	-813.75073
	0	-813.37626	-813.62585	0.19799	-813.42786
1P	1	-812.97281	-813.19119	0.11150	-813.07969
$1s^1 2s^1 2p^6$					
3S	1	-809.65964	-809.87349	0.14697	-809.72652
1S	0	-808.69826	-809.73494	0.14730	-809.58763

TABLA 11.10.3.3.VIII. FRECUENCIAS DE TRANSICIÓN EN EL HIERRO +18 (cm^{-1})

Transición	Frecuencia	Kagawa
$1s^2 2s^2 2p^4 \text{ -- } 1s^1 2s^2 2p^5$		
3P		
2	2	52188102
2	1	52248010
		52291000

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 11.10.3.3.VIII. FRECUENCIAS DE TRANSICIÓN EN EL HIERRO +18 (cm⁻¹)
 (Cont.)

Transición		Frecuencia	Kagawa
1	2	52099466	52144000
1	1	52159374	52204000
1	0	52230235	52261000
0	1	52173994	52208000
¹ D	¹ P		
2	1	52225249	52277000
¹ S	¹ P		
0	1	52075140	52092000
 $1s^2 2s^1 2p^5 \rightarrow 1s^1 2s^1 2p^6$			
³ P	³ S		
2	1	52196523	52241000
1	1	52134506	52178000
0	1	52090107	52134000
¹ P	¹ S		
1	0	51869832	51909000

11.10.3.4 LAS ENERGÍAS CI Y MC

Las diferencias de energías para los estados del mercurio obtenidas con CI y con MC son muy pequeñas y ello es debido a que, a diferencia de lo que ocurre en átomos más ligeros, la interacción entre capas acopladas es muy débil, debido a que al aumentar el número atómico las capas acopladas tienden a aumentar su separación energética, siendo, por ejemplo, bastante más estable una capa p- que una p+. Esta disminución de la interacción entre capas puede evidenciarse observando los coeficientes de las configuraciones $|1\rangle$ y $|3\rangle$ en los estados con $J = 0$, de las $|4\rangle$ y $|5\rangle$ en los estados con $J = 1$ y de las $|1\rangle$ y $|2\rangle$ en los estados con $J = 2$ que se dan a continuación para O, Fe+18 y Hg+72 en la tabla 11.10.3.4.IX. A medida que aumenta el número atómico uno de los coeficientes se acerca cada vez más a la unidad y el otro tiende a anularse.

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 11.10.3.4.IX. COEFICIENTES DE DESARROLLO DE LAS CONFIGURACIONES OXÍGENO

ESTADOS J = 0		CONFIGURACIONES			
		1 >	3 >	6 >	5 >
Fundamental		-0.57826	0.81585	0.01672	
Primer excitado		-0.79536	-0.57415	-0.19432	
Segundo excitado					1.00000
Tercer excitado		-0.16713	-0.11851	0.97879	
ESTADOS J = 1		CONFIGURACIONES			
		2 >	4 >	5 >	
Fundamental		1.00000			
Primer excitado			-0.57939	-0.81505	
Segundo excitado			-0.81515	-0.57925	
ESTADOS J = 2		CONFIGURACIONES			
		1 >	2 >	4 >	
Fundamental		-0.82302	0.56800		
Primer excitado		0.57034	0.82141		
Segundo excitado					1.00000

El Método Multiconfiguracional Relativista

TABLA 11.10.3.4.IX. (Cont.)

HIERRO +18

ESTADOS J = 0	CONFIGURACIONES
----------------------	------------------------

	1 >	3 >	6 >	5 >
Fundamental	-0.88567	0.46037	-0.06030	
Primer excitado	-0.45001	-0.88334	-0.13113	
Segundo excitado				1.00000
Tercer excitado	-0.11408	-0.08969	0.98941	

ESTADOS J = 1	CONFIGURACIONES
----------------------	------------------------

	2 >	4 >	5 >	
Fundamental	1.00000			
Primer excitado		0.71081	0.70338	
Segundo excitado		-0.70235	0.71183	

ESTADOS J = 2	CONFIGURACIONES
----------------------	------------------------

	1 >	2 >	4 >	
Fundamental	0.95642	-0.29199		
Primer excitado	0.29183	0.95647		
Segundo excitado				1.00000

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 11.10.3.4.IX. (Cont.)

MERCURIO +72

ESTADOS J = 0

CONFIGURACIONES

	1 >	3 >	6 >	5 >
Fundamental	-0.99973	0.01262	-0.01935	
Primer excitado	0.01150	0.99812	0.06023	
Segundo excitado				1.00000
Tercer excitado	0.01992	0.06031	-0.99798	

ESTADOS J = 1

CONFIGURACIONES

	2 >	4 >	5 >
Fundamental	1.00000		
Primer excitado		-0.99946	-0.03293
Segundo excitado		0.03296	-0.99946

ESTADOS J = 2

CONFIGURACIONES

	1 >	2 >	4 >
Fundamental	-0.99995	0.01036	
Primer excitado	-0.01037	-0.99995	
Segundo excitado			1.00000

11.10.4 CONCLUSIONES

En el oxígeno se observa una inversión en las energías de los 3P_1 y 3P_0 de las dos primeras configuraciones, mientras que Kagawa observa la inversión entre 3P_2 y 3P_1 de la segunda configuración. Ninguna de ellas parece confirmarse de forma experimental y sobre ellas hablamos posteriormente en el apartado 11.11. Estas inversiones desaparecen en el hierro +18 y la coincidencia con los valores experimentales es correcta. En cuanto a transiciones electrónicas hacia estados con huecos en la capa K del hierro +18, se observa una inversión respecto a los resultados de Kagawa en las frecuencias 5 y 7 de la tabla 11.10.3.3.VIII.

Las diferencias referidas se producen entre estados casi degenerados y muy probablemente son debidas a la utilización de distintos modelos de núcleo y de diferentes bases de espinores. Posiblemente sea necesario utilizar bases más extensas si se quiere obtener una mayor precisión en la resolución de la estructura fina. Así lo indican el estudio que hemos realizado con el helio y el ion litio.

Los resultados son contrastables con los experimentales y con los datos en el referido trabajo de Kagawa.

11.11 ESTRUCTURA FINA DEL OXÍGENO

Tanto el cálculo de estructura fina del átomo de oxígeno realizado anteriormente en este trabajo (apartado 11.10), como el realizado por Kagawa (Kagawa, 1980), presentan deficiencias por el hecho de mostrar inversiones energéticas de algunos términos de los dos tripletes-P, que no coinciden con los datos experimentales. El origen de estas discrepancias reside en el propio método MC (Pyper, 1983). Se puede observar una estructura fina en los términos de cada uno de los tripletes-P estudiados, incluso en el límite no-relativista, en contra de lo que se desearía encontrar, tanto en CI como en MC. Esto es debido al desdoblamiento de los espinorbitales clásicos en biespinores relativistas, de modo que, aún en el límite no-relativista, los orbitales $2p^-$ y $2p^+$ (o en general, nl^- y nl^+) no son equivalentes, hecho que se traduce en distintas funciones radiales para los dos tipos de biespinores. Esta no equivalencia de los orbitales nl^+ y nl^- se origina al variar independientemente los dos tipos de orbitales en los cálculos relativistas. Aún en el límite no-relativista, existe este grado adicional de libertad y uno de tales cálculos solamente sería equivalente a uno clásico si se restringiese este grado de libertad forzando la igualdad de las funciones radiales de los dos tipos de biespinores.

Así, por ejemplo, los cálculos CI para el átomo de carbono dan, en el límite no-relativista, una estructura fina nula si se utiliza una base single o doble zeta correctamente compensada. Además, la energía del límite no-relativista de 3P con $J = 1$, que es susceptible de un cálculo monoconfiguracional, coincide exactamente con la energía clásica. En cambio, en el átomo de oxígeno, ni tan solo utilizando una base correctamente compensada construida a partir de las de tipo Hartree-Fock dadas en las tablas de

Clementi y Roetti (Clementi, 1974) se consigue obtener el límite no-relativista correcto para el estado $J = 1$ en el cálculo monoconfiguracional (sino que se obtiene un valor inferior de la energía), lo que indica que los biespinores $2p^-$ y $2p^+$ no son equivalentes ni siquiera en este caso, y, por tanto, explica que sea el mismo colapso variacional el que origina una falsa estructura fina en el límite no-relativista del átomo de carbono, incluso en los cálculos de CI.

En consecuencia, parece que habrá una contribución no deseada en la estructura fina al igual que ocurre en el límite no-relativista.

La solución al problema puede darse de varias formas (Grant, 1976a,b; Rose, 1978). Una posibilidad está en utilizar un valor promediado de la energía a optimizar. El promedio puede realizarse sobre los estados con un valor de J determinado (Average Level, AL) o sobre todos los estados, ponderándolos según el valor de J (Extended Average Level, EAL). En cualquier caso, el promedio permite tratar correctamente los dos tipos de biespinores, de modo que, en el límite no-relativista se obtienen dos funciones radiales idénticas.

Otra posibilidad es la que utilizamos nosotros y que consiste en sustraer la contribución no deseada de la estructura fina (Huang, 1982; Kim, 1982). Esto se consigue refiriendo las energías relativistas a las del límite no-relativista.

Las energías relativistas y del límite no-relativista de los estados que se hacen intervenir en el cálculo son las dadas en la tabla 11.11.I.

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 11.11.I. Energías en el átomo de oxígeno (a.u.)

CONF.	J	límite no-relativista	relativista
$2s^2 2p^4$			
3P	2	-74.81007996	-74.85843115
	1	-74.80991156	-74.85755303
	0	-74.81035057	-74.85765443
1D	2	-74.72969043	-74.77772968
1S	0	-74.66509039	-74.71296474
$2s^1 2p^5$			
3P	2	-74.18481551	-74.23119331
	1	-74.18462918	-74.23038267
	0	-74.18574011	-74.23114641
1P	1	-73.87257700	-73.91850141
$2p^6$			
1S	0	-73.25908668	-73.30308028

El Método Multiconfiguracional Relativista

Los promedios ponderados de energía (E_p) sobre los estados de cada uno de los dos 3P , en el límite no-relativista, se calculan como :

$$E_p = [E(^3P_0) + 3*E(^3P_1) + 5*E(^3P_2)]/9 \quad [11.1.1]$$

y sus valores son :

$$E_p(2s^2 2p^4 ^3P) = -74.81005389$$

$$E_p(2s^1 2p^5 ^3P) = -74.18485613$$

Las energías relativistas referidas (E_r) a las anteriores energías promediadas son :

$$E_r(^3P_J) = E_p + ER(^3P_J) - ELNR(^3P_J) \quad [11.1.2]$$

siendo ER y ELNR las energías relativista y del límite no-relativista del estado.

Las energías relativistas E_r , así como sus valores relativos al del estado fundamental, comparados con los experimentales son las de la tabla 11.11.II.

En todas las energías relativistas dadas anteriormente, se ha tenido en cuenta la interacción magnética.

Puede observarse la correcta ordenación de todos los términos, así como una buena coincidencia con los valores experimentales.

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

TABLA 11.11.II. Energías calculadas y experimentales

ESTADO	Energía referida(a.u.)	Energía relativista (cm ⁻¹)	Energía experimental (cm ⁻¹)
$2s^2 2p^4$			
3P_2	-74.85840509	0.000000000	0.000000000
1	-74.85769537	155.7629748	158.3000031
0	-74.85735776	229.8592148	227.0000000
1D_2	-74.77772968	17706.00700	15867.90039
1S_0	-74.71296474	31920.10890	33792.60156
$2s^1 2p^5$			
3P_2	-74.23123394	137646.6109	126266.7969
1	-74.23060962	137783.6320	126340.1016
0	-74.23026244	137859.8287	126383.7969
1P_1	-73.91850141	206282.6969	
$2p^6$			
1S_0	-73.30308028	341350.5062	

11.11.1 CONCLUSIONES

El método MC en que se optimizan los estados individuales (Optimal Level) permite realizar cálculos de estructura fina si se elimina el efecto que pueda tener la estructura fina residual del límite no-relativista. Esta forma de proceder es más larga, pero tan eficiente como el esquema EAL.

12. CONCLUSIÓN GENERAL AL PRESENTE TRABAJO

Las conclusiones que se han derivado de la realización y posteriores aplicaciones de los programas que integran el paquete creado para la realización de cálculos relativistas sobre estructuras atómicas, ya han sido descritas en distintos apartados de este trabajo. No obstante, a continuación se da un resumen de las mismas, indicando en cada caso el apartado en el que se puede encontrar el estudio más detallado de las mismas :

Campo Autocoherente Monoconfiguracional y Coeficientes de Acoplamiento Relativistas :

El cálculo de energías y correcciones relativistas atómicas es tanto más satisfactorio cuanto más extensa es la base utilizada (apartado 8). El promedio de energía necesario en algunos casos (apartados 7.14 y 7.14.1) debido a la inaccesibilidad de los estados (apartado 7.13) puede llevarse a cabo si se utilizan los coeficientes de acoplamiento debidamente promediados (apartado 6.4). Aunque solamente hemos utilizado promedios de energía sobre los estados de la misma simetría de una configuración relativista dada, no hay ningún inconveniente en promediar energías respecto a todos los estados derivados de una misma configuración, independientemente de las simetrías de los mismos.

En cuanto al colapso variacional, puede evitarse en muchos casos utilizando bases correctamente compensadas.

Optimización de Bases Relativistas :

Es deseable la optimización de bases cuando éstas no son suficientemente extensas. La optimización de los exponentes de los espinores superiores (bases compensadas) es

Conclusión General

más rápida y presenta menos inconvenientes que la optimización total de la base.

El cálculo de correcciones relativistas resulta mucho más satisfactorio si se utiliza una base optimizada para el cálculo relativista y otra optimizada para el cálculo del límite no-relativista.

En el apartado 9.6 se detallan estas conclusiones.

Interacción de Configuraciones Relativista :

Permite el cálculo de energías de estados que no son accesibles en el método monoconfiguracional, siendo con ello posible el análisis de la estructura fina atómica (apartado 10.7).

Es posible efectuar el cálculo de promedios de energía (apartado 10.9) de forma más simple que con el método monoconfiguracional.

La inclusión de estados de energía negativa (apartado 10.10) en el cálculo es un recurso que no produce resultados anómalos y que debe tenerse en cuenta según los biespinores que se utilicen en el proceso (apartado 10.10.5).

Campo Autocoherente Multiconfiguracional :

Es posible utilizar el método de las rotaciones de Jacobi para efectuar cálculos relativistas. La determinación del ángulo óptimo de rotación (apartado 11.3) se hace utilizando la condición de punto estacionario. La convergencia es completamente correcta, aunque no se trate de un mínimo de energía.

La interacción magnética debe ser tenida en cuenta si se quiere realizar el análisis de la estructura fina atómica. Sin ella los resultados no son fidedignos (apartado 11.9.5).

Los resultados obtenidos son contrastables con los experimentales y con los de otros autores (apartado 11.10.4). Puede ser necesario tener en cuenta la aparición de una falsa estructura fina (apartado 11.11.1) en el límite no-relativista inherente al método (Optimal Level) que hemos desarrollado. Esta falsa estructura fina puede falsear la estructura fina relativista, pero su efecto es muy fácil de eliminar.

A P É N D I C E S

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

VALORES PROMEDIADOS DE LOS COEFICIENTES DE ACOPLAMIENTO RELATIVISTAS PARA EL CROMO. SUBCONFIGURACIONES RELATIVISTAS DE LA CONFIGURACION CLASICA : K(2)L(8)3S(2)3P(6)4S(1)3D(5)

Configuration : d-(4)d+(1)s+(1) State : J = 2

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d+2= 0.280000000000000D+00
Kd+d+0= -0.16666666666667D+01
Kd+d+2= 0.761904761904762D-01
Kd+d+4= 0.317460317460318D-01

Configuration : d-(4)d+(1)s+(1) State : J = 3

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d+2= -0.200000000000000D+00
Kd+d+0= -0.16666666666667D+01
Kd+d+2= 0.761904761904762D-01
Kd+d+4= 0.317460317460318D-01

Configuration : d-(3)d+(2)s+(1) State : J = 0

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= 0.400000000000000D-01
Kd-d-0= -0.16666666666667D+00
Kd-d-2= 0.11111111111111D-01
Ks+d+2= 0.120000000000000D+00
Kd-d+2= 0.209523809523810D-01
Kd-d+4= -0.317460317460319D-01
Kd+d+0= -0.66666666666667D+00
Kd+d+2= 0.990476190476191D-01
Kd+d+4= -0.158730158730158D-01

Jd-d+2= -0.190476190476191D-01

Apéndice A : Coeficientes de Acoplamiento Relativistas

Configuration : d-(3)d+(2)s+(1) State : J = 1
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 3 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= -0.311111111111111D-01
Kd-d-0= -0.16666666666667D+00
Kd-d-2= 0.111111111111111D-01
Ks+d+2= 0.133333333333333D-01
Kd-d+2= 0.399092970521544D-02
Kd-d+4= -0.173847316704460D-01
Kd+d+0= -0.66666666666667D+00
Kd+d+2= 0.167619047619048D+00
Kd+d+4= 0.317460317460318D-01

$$J_{d-d+2} = -0.634920634920635D-02$$

Configuration : d-(3)d+(2)s+(1) State : J = 2
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 4 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= 0.133333333333334D-01
Kd-d-0= -0.16666666666667D+00
Kd-d-2= 0.111111111111111D-01
Ks+d+2= 0.600000000000001D-01
Kd-d+2= 0.197278911564628D-02
Kd-d+4= -0.111489040060469D-01
Kd+d+0= -0.66666666666667D+00
Kd+d+2= 0.116190476190476D+00
Kd+d+4= 0.277777777777778D-01

$$J_{d-d+2} = 0.714285714285715D-02$$

Configuration : d-(3)d+(2)s+(1) State : J = 3
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 4 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= -0.133333333333333D-01
Kd-d-0= -0.16666666666667D+00
Kd-d-2= 0.111111111111111D-01
Ks+d+2= 0.200000000000001D-01
Kd-d+2= 0.367346938775511D-02
Kd-d+4= -0.944822373393799D-02
Kd+d+0= -0.66666666666667D+00
Kd+d+2= 0.304761904761905D-01
Kd+d+4= 0.000000000000000D+00

$$J_{d-d+2} = 0.428571428571429D-02$$

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Configuration : d-(3)d+(2)s+(1) State : J = 4
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 3 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= 0.444444444444448D-02
Kd-d-0= -0.166666666666667D+00
Kd-d-2= 0.111111111111111D-01
Ks+d+2= -0.133333333333333D-01
Kd-d+2= 0.907029478458199D-04
Kd-d+4= -0.604686318972032D-02
Kd+d+0= -0.666666666666667D+00
Kd+d+2= 0.761904761904760D-02
Kd+d+4= 0.529100529100533D-02

$$Jd-d+2= -0.825396825396826D-02$$

Configuration : d-(3)d+(2)s+(1) State : J = 5
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 2 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= -0.133333333333333D-01
Kd-d-0= -0.166666666666667D+00
Kd-d-2= 0.111111111111112D-01
Ks+d+2= 0.20000000000001D-01
Kd-d+2= -0.353741496598638D-02
Kd-d+4= 0.162509448223734D-01
Kd+d+0= -0.666666666666667D+00
Kd+d+2= -0.380952380952381D-01
Kd+d+4= 0.158730158730159D-01

$$Jd-d+2= -0.285714285714286D-02$$

Configuration : d-(3)d+(2)s+(1) State : J = 6

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= 0.400000000000000D-01
Kd-d-0= -0.166666666666667D+00
Kd-d-2= 0.111111111111111D-01
Ks+d+2= -0.160000000000000D+00
Kd-d+2= -0.952380952380951D-02
Kd-d+4= 0.370370370370371D-01
Kd+d+0= -0.666666666666667D+00
Kd+d+2= -0.380952380952381D-01
Kd+d+4= 0.158730158730159D-01

$$Jd-d+2= 0.761904761904763D-02$$

Apéndice A : Coeficientes de Acoplamiento Relativistas

Configuration : d-(2)d+(3)s+(1) State : J = 0
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 2 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= -0.200000000000000D-01
Kd-d-0= -0.500000000000000D+00
Kd-d-2= -0.200000000000000D-01
Ks+d+2= 0.26666666666667D-01
Kd-d+2= 0.66666666666667D-02
Kd-d+4= -0.317460317460318D-01
Kd+d+0= -0.33333333333333D+00
Kd+d+2= 0.653061224489796D-01
Kd+d+4= 0.604686318972036D-02

Jd-d+2= 0.000000000000000D+00

Configuration : d-(2)d+(3)s+(1) State : J = 1
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 5 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= -0.160000000000000D-01
Kd-d-0= -0.500000000000000D+00
Kd-d-2= 0.440000000000000D-01
Ks+d+2= 0.240000000000000D-01
Kd-d+2= 0.859863945578232D-02
Kd-d+4= -0.208616780045352D-01
Kd+d+0= -0.33333333333333D+00
Kd+d+2= 0.631292517006803D-01
Kd+d+4= 0.907029478458081D-03

Jd-d+2= 0.000000000000000D+00

Configuration : d-(2)d+(3)s+(1) State : J = 2
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 7 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= 0.000000000000000D+00
Kd-d-0= -0.500000000000000D+00
Kd-d-2= 0.714285714285715D-01
Ks+d+2= 0.361904761904762D-01
Kd-d+2= 0.241010689990283D-02
Kd-d+4= -0.185725083684268D-01
Kd+d+0= -0.33333333333333D+00
Kd+d+2= 0.506899902818270D-01
Kd+d+4= 0.539898499082176D-02

Jd-d+2= 0.000000000000000D+00

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Configuration : d-(2)d+(3)s+(1) State : J = 3
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 7 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.10000000000000D+01
Ks+d-2= -0.171428571428571D-01
Kd-d-0= -0.50000000000000D+00
Kd-d-2= 0.257142857142858D-01
Ks+d+2= 0.190476190476193D-02
Kd-d+2= 0.206025267249758D-02
Kd-d+4= -0.149011985746679D-01
Kd+d+0= -0.33333333333333D+00
Kd+d+2= 0.376287657920311D-01
Kd+d+4= 0.842241658568192D-02

Jd-d+2= 0.00000000000000D+00

Configuration : d-(2)d+(3)s+(1) State : J = 4
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 6 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.10000000000000D+01
Ks+d-2= 0.00000000000000D+00
Kd-d-0= -0.50000000000000D+00
Kd-d-2= 0.33333333333334D-01
Ks+d+2= 0.26666666666667D-01
Kd-d+2= 0.471655328798187D-02
Kd-d+4= -0.503905265810005D-03
Kd+d+0= -0.33333333333333D+00
Kd+d+2= 0.159637188208617D-01
Kd+d+4= 0.806248425296048D-02

Jd-d+2= 0.00000000000000D+00

Configuration : d-(2)d+(3)s+(1) State : J = 5
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 4 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.10000000000000D+01
Ks+d-2= 0.10000000000000D-01
Kd-d-0= -0.50000000000000D+00
Kd-d-2= 0.60000000000001D-01
Ks+d+2= -0.40000000000000D-01
Kd-d+2= -0.306122448979591D-02
Kd-d+4= 0.566893424036282D-02
Kd+d+0= -0.33333333333333D+00
Kd+d+2= -0.870748299319729D-02
Kd+d+4= 0.907029478458054D-02

Jd-d+2= 0.00000000000000D+00

Apéndice A : Coeficientes de Acoplamiento Relativistas

Configuration : d-(2)d+(3)s+(1) State : J = 6
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 2 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.10000000000000D+01
Ks+d-2= -0.20000000000000D-01
Kd-d-0= -0.50000000000000D+00
Kd-d-2= -0.20000000000000D-01
Ks+d+2= 0.13333333333334D-01
Kd-d+2= -0.115646258503401D-01
Kd-d+4= 0.302343159486017D-01
Kd+d+0= -0.33333333333333D+00
Kd+d+2= -0.370068027210885D-01
Kd+d+4= 0.151171579743012D-02

Jd-d+2= 0.00000000000000D+00

Configuration : d-(2)d+(3)s+(1) State : J = 7

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.10000000000000D+01
Ks+d-2= 0.80000000000000D-01
Kd-d-0= -0.50000000000000D+00
Kd-d-2= -0.20000000000000D-01
Ks+d+2= -0.12000000000000D+00
Kd-d+2= -0.979591836734693D-02
Kd-d+4= 0.498866213151928D-01
Kd+d+0= -0.33333333333333D+00
Kd+d+2= -0.370068027210885D-01
Kd+d+4= 0.151171579743012D-02

Jd-d+2= 0.00000000000000D+00

Configuration : d-(1)d+(4)s+(1) State : J = 0

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.10000000000000D+01
Ks+d-2= 0.12000000000000D+00
Kd-d-0= -0.15000000000000D+01
Kd-d-2= 0.10000000000000D+00
Ks+d+2= 0.60000000000001D-01
Kd-d+2= 0.314285714285714D-01
Kd-d+4= -0.476190476190476D-01
Kd+d+0= -0.16666666666667D+00
Kd+d+2= 0.247619047619047D-01
Kd+d+4= -0.396825396825395D-02

Jd-d+2= -0.285714285714286D-01

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Configuration : d-(1)d+(4)s+(1) State : J = 1
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 3 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= -0.93333333333333D-01
Kd-d-0= -0.150000000000000D+01
Kd-d-2= 0.100000000000000D+00
Ks+d+2= 0.66666666666669D-02
Kd-d+2= 0.598639455782314D-02
Kd-d+4= -0.260770975056689D-01
Kd+d+0= -0.16666666666667D+00
Kd+d+2= 0.419047619047619D-01
Kd+d+4= 0.793650793650797D-02

$$J_{d-d+2} = -0.952380952380953D-02$$

Configuration : d-(1)d+(4)s+(1) State : J = 2
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 4 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= 0.400000000000001D-01
Kd-d-0= -0.150000000000000D+01
Kd-d-2= 0.100000000000000D+00
Ks+d+2= 0.300000000000001D-01
Kd-d+2= 0.295918367346940D-02
Kd-d+4= -0.167233560090703D-01
Kd+d+0= -0.166666666666667D+00
Kd+d+2= 0.290476190476190D-01
Kd+d+4= 0.69444444444448D-02

$$J_{d-d+2} = 0.107142857142857D-01$$

Configuration : d-(1)d+(4)s+(1) State : J = 3
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 4 STATES

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= -0.399999999999999D-01
Kd-d-0= -0.150000000000000D+01
Kd-d-2= 0.100000000000000D+00
Ks+d+2= 0.100000000000001D-01
Kd-d+2= 0.551020408163266D-02
Kd-d+4= -0.141723356009070D-01
Kd+d+0= -0.166666666666667D+00
Kd+d+2= 0.761904761904759D-02
Kd+d+4= 0.000000000000000D+00

$$J_{d-d+2} = 0.642857142857143D-02$$

Apéndice A : Coeficientes de Acoplamiento Relativistas

Configuration : d-(1)d+(4)s+(1) State : J = 4
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 3 STATES

Vector Coupling Coefficients

```
Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2=  0.13333333333334D-01
Kd-d-0= -0.150000000000000D+01
Kd-d-2=  0.100000000000000D+00
Ks+d+2= -0.666666666666663D-02
Kd-d+2=  0.136054421768724D-03
Kd-d+4= -0.907029478458050D-02
Kd+d+0= -0.166666666666667D+00
Kd+d+2=  0.190476190476189D-02
Kd+d+4=  0.132275132275137D-02
```

$$J_{d-d+2} = -0.123809523809524D-01$$

Configuration : d-(1)d+(4)s+(1) State : J = 5
AVERAGED VALUES OF COUPLING COEFFICIENTS OF 2 STATES

Vector Coupling Coefficients

```
Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2= -0.399999999999999D-01
Kd-d-0= -0.150000000000000D+01
Kd-d-2=  0.100000000000000D+00
Ks+d+2=  0.10000000000001D-01
Kd-d+2= -0.530612244897957D-02
Kd-d+4=  0.243764172335601D-01
Kd+d+0= -0.166666666666667D+00
Kd+d+2= -0.952380952380955D-02
Kd+d+4=  0.396825396825401D-02
```

$$J_{d-d+2} = -0.428571428571428D-02$$

Configuration : d-(1)d+(4)s+(1) State : J = 6

Vector Coupling Coefficients

```
Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d-2=  0.120000000000000D+00
Kd-d-0= -0.150000000000000D+01
Kd-d-2=  0.100000000000000D+00
Ks+d+2= -0.80000000000000D-01
Kd-d+2= -0.142857142857143D-01
Kd-d+4=  0.555555555555556D-01
Kd+d+0= -0.166666666666667D+00
Kd+d+2= -0.952380952380955D-02
Kd+d+4=  0.396825396825400D-02
```

$$J_{d-d+2} = 0.114285714285714D-01$$

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Configuration : d-(0)d+(5)s+(1) State : J = 2

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d+2= 0.560000000000000D-01
Kd+d+0= -0.66666666666667D-01
Kd+d+2= 0.304761904761903D-02
Kd+d+4= 0.126984126984130D-02

Configuration : d-(0)d+(5)s+(1) State : J = 3

Vector Coupling Coefficients

Ks+s+0= -0.100000000000000D+01
Ks+d+2= -0.400000000000000D-01
Kd+d+0= -0.66666666666667D-01
Kd+d+2= 0.304761904761905D-02
Kd+d+4= 0.126984126984130D-02

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Scandium configuration : 3d-(1)3d+(0)

3/2	1	-0.761908236026D+03	-0.758404150379D+03
-----	---	---------------------	---------------------

Scandium configuration : 3d-(0)3d+(1)

5/2	1	-0.761907730102D+03	-0.758404150378D+03
-----	---	---------------------	---------------------

States : 2 Microstates : 10

AVERAGE ENERGIES : -761.907932472 -758.404150378

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Titanium configuration : 3d-(2)3d+(0)

0	1	-0.850953025165D+03	-0.846676388415D+03
2	1	-0.851071333480D+03	-0.846794699164D+03

Titanium configuration : 3d-(1)3d+(1)

1	1	-0.851019193551D+03	-0.846743443418D+03
2	1	-0.851040046687D+03	-0.846764281647D+03
3	1	-0.851091376228D+03	-0.846815616125D+03
4	1	-0.851014570742D+03	-0.846738806869D+03

Titanium configuration : 3d-(0)3d+(2)

0	1	-0.850917759440D+03	-0.846642860909D+03
2	1	-0.851028262415D+03	-0.846753363883D+03
4	1	-0.851071312341D+03	-0.846796413809D+03

States : 9 Microstates : 45

AVERAGE ENERGIES : -851.045314656 -846.769724489

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
<hr/>			
Vanadium configuration : 3d-(3) 3d+(0)			
3/2	1	-0.946055206325D+03	-0.940885237104D+03
Vanadium configuration : 3d-(2) 3d+(1)			
1/2	1	-0.946046300453D+03	-0.940877634843D+03
3/2	1	-0.946081256518D+03	-0.940912605229D+03
5/2	2	-0.946006614957D+03	-0.940837958298D+03
7/2	1	-0.946041113559D+03	-0.940872446001D+03
9/2	1	-0.946048799455D+03	-0.940880135141D+03
Vanadium configuration : 3d-(1) 3d+(2)			
1/2	1	-0.946042908111D+03	-0.940875535170D+03
3/2	2	-0.945964014467D+03	-0.940796652695D+03
5/2	2	-0.946010534895D+03	-0.940843171272D+03
7/2	2	-0.946051420706D+03	-0.940884054525D+03
9/2	1	-0.946081781289D+03	-0.940914410461D+03
11/2	1	-0.946028209799D+03	-0.940860837471D+03
Vanadium configuration : 3d-(0) 3d+(3)			
3/2	1	-0.946020481479D+03	-0.940854393650D+03
5/2	1	-0.945969727358D+03	-0.940803639529D+03
9/2	1	-0.946091739976D+03	-0.940925652147D+03
<hr/>			
States :	15	Microstates :	120
AVERAGE ENERGIES :		-946.035465309	-940.867836376

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Chromium configuration : 4s+(1)3d-(4)3d+(1)

2	1	-0.104650774038D+04	-0.104031422130D+04
3	1	-0.104651037629D+04	-0.104031692202D+04

Chromium configuration : 4s+(1)3d-(3)3d+(2)

0	1	-0.104640966603D+04	-0.104021794112D+04
1	3	-0.104641171025D+04	-0.104022004714D+04
2	4	-0.104646758196D+04	-0.104027588752D+04
3	4	-0.104650315874D+04	-0.104031148383D+04
4	3	-0.104648029270D+04	-0.104028862002D+04
5	2	-0.104649727445D+04	-0.104030559327D+04
6	1	-0.104651618029D+04	-0.104032452257D+04

Chromium configuration : 4s+(1)3d-(2)3d+(3)

0	2	-0.104646776513D+04	-0.104027787965D+04
1	5	-0.104643290042D+04	-0.104024300836D+04
2	7	-0.104643609278D+04	-0.104024619419D+04
3	7	-0.104646545795D+04	-0.104027557721D+04
4	6	-0.104646731575D+04	-0.104027741252D+04
5	4	-0.104648542629D+04	-0.104029554977D+04
6	2	-0.104654349818D+04	-0.104035360423D+04
7	1	-0.104652520870D+04	-0.104033533330D+04

Chromium configuration : 4s+(1)3d-(1)3d+(4)

0	1	-0.104640611036D+04	-0.104021794112D+04
1	3	-0.104640815452D+04	-0.104022004713D+04

Apéndice B : Energias Relativistas SCF Monoconfiguracional

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Chromium configuration : 4s+(1) 3d-(1) 3d+(4)

2	4	-0.104646402626D+04	-0.104027588751D+04
3	4	-0.104649960303D+04	-0.104031148383D+04
4	3	-0.104647673698D+04	-0.104028862002D+04
5	2	-0.104649371873D+04	-0.104030559326D+04
6	1	-0.104651262455D+04	-0.104032452257D+04

Chromium configuration : 4s+(1) 3d-(0) 3d+(5)

2	1	-0.104650062901D+04	-0.104031422128D+04
3	1	-0.104650326481D+04	-0.104031692201D+04

States : 26 Microstates : 504

AVERAGE ENERGIES : -1046.48047642 -1040.29058087

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
<hr/>			
Manganese configuration : 3d-(4)3d+(1)			
5/2	1	-0.115418653338D+04	-0.114682033073D+04
Manganese configuration : 3d-(3)3d+(2)			
1/2	1	-0.115408068516D+04	-0.114671696528D+04
3/2	2	-0.115408020811D+04	-0.114671649852D+04
5/2	2	-0.115420373772D+04	-0.114684001939D+04
7/2	2	-0.115415506092D+04	-0.114679134654D+04
9/2	1	-0.115415384893D+04	-0.114679013014D+04
11/2	1	-0.115419225833D+04	-0.114682852868D+04
Manganese configuration : 3d-(2)3d+(3)			
1/2	2	-0.115414092588D+04	-0.114677968044D+04
3/2	3	-0.115407825277D+04	-0.114671699356D+04
5/2	4	-0.115412885918D+04	-0.114676761548D+04
7/2	3	-0.115415026172D+04	-0.114678900049D+04
9/2	3	-0.115413109866D+04	-0.114676983799D+04
11/2	1	-0.115424329008D+04	-0.114688203882D+04
13/2	1	-0.115420146362D+04	-0.114684018911D+04
Manganese configuration : 3d-(1)3d+(4)			
1/2	1	-0.115407578601D+04	-0.114671696527D+04
3/2	2	-0.115407530895D+04	-0.114671649852D+04
5/2	2	-0.115419883856D+04	-0.114684001938D+04
7/2	2	-0.115415016176D+04	-0.114679134653D+04
9/2	1	-0.115414894977D+04	-0.114679013013D+04

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Manganese configuration : 3d-(1) 3d+(4)			
11/2	1	-0.115418735918D+04	-0.114682852867D+04
Manganese configuration : 3d-(0) 3d+(5)			
5/2	1	-0.115417673507D+04	-0.114682033072D+04
States : 21 Microstates : 252			
AVERAGE ENERGIES : -1154.15440133 -1146.79313624			

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
 Iron configuration : 3d-(4)3d+(2)			
0	1	-0.126741703798D+04	-0.125872594610D+04
2	1	-0.126756881325D+04	-0.125887772137D+04
4	1	-0.126762794211D+04	-0.125893685022D+04
 Iron configuration : 3d-(3)3d+(3)			
0	1	-0.126750455800D+04	-0.125881660392D+04
1	2	-0.126755306242D+04	-0.125886515903D+04
2	2	-0.126750356529D+04	-0.125881563066D+04
3	3	-0.126756289024D+04	-0.125887496778D+04
4	2	-0.126756730780D+04	-0.125887938553D+04
5	1	-0.126762073143D+04	-0.125893279495D+04
6	1	-0.126761556772D+04	-0.125892762823D+04
 Iron configuration : 3d-(2)3d+(4)			
0	2	-0.126744473695D+04	-0.125875996530D+04
1	1	-0.126758418333D+04	-0.125889940354D+04
2	4	-0.126750956118D+04	-0.125882477304D+04
3	2	-0.126761469632D+04	-0.125892991720D+04
4	3	-0.126754942066D+04	-0.125886462634D+04
5	1	-0.126762683687D+04	-0.125894204697D+04
6	1	-0.126759927821D+04	-0.125891447112D+04
 Iron configuration : 3d-(1)3d+(5)			
1	1	-0.126768252316D+04	-0.125900085740D+04
2	1	-0.126755486909D+04	-0.125887317945D+04

Apéndice B : Energias Relativistas SCF Monoconfiguracional

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Iron configuration : 3d-(1)3d+(5)			
3	1	-0.126753743739D+04	-0.125885576882D+04
4	1	-0.126758826391D+04	-0.125890657085D+04
Iron configuration : 3d-(0)3d+(6)			
0	1	-0.126760767037D+04	-0.125892907009D+04
States : 22 Microstates : 210			
AVERAGE ENERGIES : -1267.57180490 -1258.88575380			

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Cobalt configuration : 3d-(4)3d+(3)

3/2	1	-0.138740627415D+04	-0.137721924449D+04
5/2	1	-0.138733928089D+04	-0.137715225123D+04
9/2	1	-0.138750033231D+04	-0.137731330265D+04

Cobalt configuration : 3d-(3)3d+(4)

1/2	1	-0.138743019002D+04	-0.137724715038D+04
3/2	2	-0.138732604286D+04	-0.137714302890D+04
5/2	2	-0.138738744965D+04	-0.137720443142D+04
7/2	2	-0.138744141967D+04	-0.137725839557D+04
9/2	1	-0.138748149888D+04	-0.137729846410D+04
11/2	1	-0.138741078828D+04	-0.137722775005D+04

Cobalt configuration : 3d-(2)3d+(5)

1/2	1	-0.138742898884D+04	-0.137724992185D+04
3/2	1	-0.138747511533D+04	-0.137729608126D+04
5/2	2	-0.138737659692D+04	-0.137719755051D+04
7/2	1	-0.138742214426D+04	-0.137724307280D+04
9/2	1	-0.138743228614D+04	-0.137725322214D+04

Cobalt configuration : 3d-(1)3d+(6)

3/2	1	-0.138743507597D+04	-0.137725995650D+04
-----	---	---------------------	---------------------

States : 15 Microstates : 120

AVERAGE ENERGIES : -1387.41922757 -1377.23698830

Apéndice B : Energias Relativistas SCF Monoconfiguracional

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Nickel configuration : 3d-(4)3d+(4)

0	1	-0.151364908866D+04	-0.150178278027D+04
2	1	-0.151381919862D+04	-0.150195289023D+04
4	1	-0.151388547034D+04	-0.150201916195D+04

Nickel configuration : 3d-(3)3d+(5)

1	1	-0.151379889249D+04	-0.150193761851D+04
2	1	-0.151383102553D+04	-0.150196969719D+04
3	1	-0.151391003261D+04	-0.150204872227D+04
4	1	-0.151379180501D+04	-0.150193048093D+04

Nickel configuration : 3d-(2)3d+(6)

0	1	-0.151369076021D+04	-0.150183439300D+04
2	1	-0.151387288072D+04	-0.150201652237D+04

States : 9 Microstates : 45

AVERAGE ENERGIES : -1513.84039460 -1501.97807599

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Copper configuration : 4s+(1)

1/2	1	-0.164606202872D+04	-0.163233547363D+04
-----	---	---------------------	---------------------

States : 1 Microstates : 2

AVERAGE ENERGIES : -1646.06202872 -1632.33547363

Apéndice B : Energias Relativistas SCF Monoconfiguracional

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Zinc configuration : 3d-(4) 3d+(6)

0	1	-0.178698152988D+04	-0.177115089815D+04
---	---	---------------------	---------------------

States : 1 Microstates : 1

AVERAGE ENERGIES : -1786.98152988 -1771.15089815

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Yttrium configuration : d-(1)d+(0)

3/2	1	-0.337243521354D+04	-0.332478068529D+04
-----	---	---------------------	---------------------

Yttrium configuration : d-(0)d+(1)

5/2	1	-0.337241347178D+04	-0.332478068521D+04
-----	---	---------------------	---------------------

States : 2 Microstates : 10

AVERAGE ENERGIES : -3372.42216848 -3324.78068524

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Zirconium configuration : d-(2)d+(0)

0	1	-0.358411368740D+04	-0.353119007629D+04
2	1	-0.358422267923D+04	-0.353129880322D+04

Zirconium configuration : d-(1)d+(1)

1	1	-0.358416720920D+04	-0.353125317550D+04
2	1	-0.358418554789D+04	-0.353127147901D+04
3	1	-0.358423232304D+04	-0.353131819390D+04
4	1	-0.358416146567D+04	-0.353124743796D+04

Zirconium configuration : d-(0)d+(2)

0	1	-0.358406275996D+04	-0.353115850075D+04
2	1	-0.358416549004D+04	-0.353126117630D+04
4	1	-0.358420483716D+04	-0.353130050393D+04

States : 9 Microstates : 45

AVERAGE ENERGIES : -3584.18821439 -3531.27609401

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Niobium configuration : s+(1)d-(4)d+(0)			
1/2	1	-0.380369334220D+04	-0.374504465490D+04
Niobium configuration : s+(1)d-(3)d+(1)			
1/2	1	-0.380373198043D+04	-0.374509058743D+04
3/2	2	-0.380369251439D+04	-0.374505123755D+04
5/2	2	-0.380364543211D+04	-0.374500421751D+04
7/2	2	-0.380365578832D+04	-0.374501456159D+04
9/2	1	-0.380367219145D+04	-0.374503095626D+04
Niobium configuration : s+(1)d-(2)d+(2)			
1/2	3	-0.380360088989D+04	-0.374496711730D+04
3/2	5	-0.380362192693D+04	-0.374498810909D+04
5/2	6	-0.380363551429D+04	-0.374500170272D+04
7/2	5	-0.380365502691D+04	-0.374502119908D+04
9/2	4	-0.380365114018D+04	-0.374501735417D+04
11/2	2	-0.380367892357D+04	-0.374504507438D+04
13/2	1	-0.380367037998D+04	-0.374503657055D+04
Niobium configuration : s+(1)d-(1)d+(3)			
1/2	3	-0.380362061371D+04	-0.374499419014D+04
3/2	4	-0.380361546995D+04	-0.374498907164D+04
5/2	5	-0.380362180001D+04	-0.374499538442D+04
7/2	5	-0.380363877144D+04	-0.374501236419D+04
9/2	3	-0.380365193953D+04	-0.374502553363D+04
11/2	2	-0.380367291698D+04	-0.374504650328D+04

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Niobium configuration : s+(1)d-(1)d+(3)			
13/2	1	-0.380367208135D+04	-0.374504571369D+04
Niobium configuration : s+(1)d-(0)d+(4)			
1/2	1	-0.380353201282D+04	-0.374491305444D+04
3/2	1	-0.380363027352D+04	-0.374501122459D+04
5/2	1	-0.380363224460D+04	-0.374501326320D+04
7/2	1	-0.380366758991D+04	-0.374504849697D+04
9/2	1	-0.380367113830D+04	-0.374505216734D+04
States : 25 Microstates : 420			
AVERAGE ENERGIES : -3803.64886456 -3745.01801031			

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
<hr/>			
Molybdenum configuration : s+(1)d-(4)d+(1)			
2	1	-0.403140923298D+04	-0.396660805115D+04
3	1	-0.403141203436D+04	-0.396661089457D+04
Molybdenum configuration : s+(1)d-(3)d+(2)			
0	1	-0.403133068237D+04	-0.396653682404D+04
1	3	-0.403133227938D+04	-0.396653843808D+04
2	4	-0.403137413632D+04	-0.396658023555D+04
3	4	-0.403140152951D+04	-0.396660763330D+04
4	3	-0.403138409012D+04	-0.396659022181D+04
5	2	-0.4031396333941D+04	-0.396660246250D+04
6	1	-0.403141052626D+04	-0.396661665175D+04
Molybdenum configuration : s+(1)d-(2)d+(3)			
0	2	-0.403136948889D+04	-0.396658283138D+04
1	5	-0.403134286853D+04	-0.396655625916D+04
2	7	-0.403134503268D+04	-0.396655842725D+04
3	7	-0.403136739575D+04	-0.396658077108D+04
4	6	-0.403136828117D+04	-0.396658165632D+04
5	4	-0.403138213657D+04	-0.396659553250D+04
6	2	-0.403142556990D+04	-0.396663890211D+04
7	1	-0.403141157640D+04	-0.396662494330D+04
Molybdenum configuration : s+(1)d-(1)d+(4)			
0	1	-0.403131618827D+04	-0.396653682458D+04
1	3	-0.403131779093D+04	-0.396653844438D+04

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Molybdenum configuration : s+(1)d-(1)d+(4)			
2	4	-0.403135964221D+04	-0.396658023756D+04
3	4	-0.403138703258D+04	-0.396660763322D+04
4	3	-0.403136959305D+04	-0.396659022110D+04
5	2	-0.403138184173D+04	-0.396660246146D+04
6	1	-0.403139602886D+04	-0.396661665134D+04

Molybdenum configuration : s+(1)d-(0)d+(5)

2	1	-0.403138023966D+04	-0.396660805165D+04
3	1	-0.403138304095D+04	-0.396661089490D+04

States : 26 Microstates : 504

AVERAGE ENERGIES : -4031.37821537 -3966.59158640

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Technetium configuration : d-(4)d+(1)

5/2	1	-0.426725822047D+04	-0.419584034391D+04
-----	---	---------------------	---------------------

Technetium configuration : d-(3)d+(2)

1/2	1	-0.426717674802D+04	-0.419576675521D+04
-----	---	---------------------	---------------------

3/2	2	-0.426717534257D+04	-0.419576532254D+04
-----	---	---------------------	---------------------

5/2	2	-0.426726612154D+04	-0.419585603740D+04
-----	---	---------------------	---------------------

7/2	2	-0.426723039541D+04	-0.419582035567D+04
-----	---	---------------------	---------------------

9/2	1	-0.426722931310D+04	-0.419581928668D+04
-----	---	---------------------	---------------------

11/2	1	-0.426725639296D+04	-0.419584633289D+04
------	---	---------------------	---------------------

Technetium configuration : d-(2)d+(3)

1/2	2	-0.426721491381D+04	-0.419581264734D+04
-----	---	---------------------	---------------------

3/2	3	-0.426716876124D+04	-0.419576657469D+04
-----	---	---------------------	---------------------

5/2	4	-0.426720573417D+04	-0.419580350834D+04
-----	---	---------------------	---------------------

7/2	3	-0.426722109667D+04	-0.419581883681D+04
-----	---	---------------------	---------------------

9/2	3	-0.426720669782D+04	-0.419580449399D+04
-----	---	---------------------	---------------------

11/2	1	-0.426728877729D+04	-0.419588647867D+04
------	---	---------------------	---------------------

13/2	1	-0.426725722731D+04	-0.419585495979D+04
------	---	---------------------	---------------------

Technetium configuration : d-(1)d+(4)

1/2	1	-0.426716115117D+04	-0.419576675574D+04
-----	---	---------------------	---------------------

3/2	2	-0.426715975298D+04	-0.419576533040D+04
-----	---	---------------------	---------------------

5/2	2	-0.426725052181D+04	-0.419585603727D+04
-----	---	---------------------	---------------------

7/2	2	-0.426721479643D+04	-0.419582035541D+04
-----	---	---------------------	---------------------

9/2	1	-0.426721371274D+04	-0.419581928498D+04
-----	---	---------------------	---------------------

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Technetium configuration : d-(1)d+(4)			
11/2	1	-0.426724079334D+04	-0.419584633257D+04
Technetium configuration : d-(0)d+(5)			
5/2	1	-0.426722702242D+04	-0.419584034417D+04
States :	21	Microstates :	252
AVERAGE ENERGIES :		-4267.22374396	-4195.82150047

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Ruthenium configuration : s+(1)d-(4)d+(3)

1	1	-0.451045161644D+04	-0.443193488309D+04
2	2	-0.451042925654D+04	-0.443191254403D+04
3	1	-0.451040787768D+04	-0.443189119574D+04
4	1	-0.451051324051D+04	-0.443199645756D+04
5	1	-0.451051813786D+04	-0.443200140158D+04

Ruthenium configuration : s+(1)d-(3)d+(4)

0	1	-0.451046104008D+04	-0.443195317712D+04
1	3	-0.451041640931D+04	-0.443190860953D+04
2	4	-0.451041257976D+04	-0.443190478506D+04
3	4	-0.451045259920D+04	-0.443194478906D+04
4	3	-0.451047941792D+04	-0.443197157950D+04
5	2	-0.451047300060D+04	-0.443196517743D+04
6	1	-0.451045013274D+04	-0.443194235262D+04

Ruthenium configuration : s+(1)d-(2)d+(5)

0	1	-0.451045369560D+04	-0.443195472405D+04
1	2	-0.451047197470D+04	-0.443197301272D+04
2	3	-0.451044223071D+04	-0.443194332998D+04
3	3	-0.451043096081D+04	-0.443193208194D+04
4	2	-0.451045397896D+04	-0.443195503768D+04
5	1	-0.451045739167D+04	-0.443195845150D+04

Ruthenium configuration : s+(1)d-(1)d+(6)

1	1	-0.451045388185D+04	-0.443196385021D+04
---	---	---------------------	---------------------

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Ruthenium configuration : s+(1)d-(1)d+(6)			
2	1	-0.451045192163D+04	-0.443196187246D+04
States : 20 Microstates : 240			
AVERAGE ENERGIES :		-4510.45395718	-4431.94791923

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Rhodium configuration : s+(1)d-(4)d+(4)

1/2	1	-0.476190659910D+04	-0.467577816872D+04
3/2	1	-0.476201990927D+04	-0.467589139008D+04
5/2	1	-0.476202225073D+04	-0.467589375861D+04
7/2	1	-0.476206290356D+04	-0.467593434716D+04
9/2	1	-0.476206711853D+04	-0.467593861087D+04

Rhodium configuration : s+(1)d-(3)d+(5)

1/2	1	-0.476199978587D+04	-0.467588152562D+04
3/2	2	-0.476201235913D+04	-0.467589410484D+04
5/2	2	-0.476204869521D+04	-0.467593039015D+04
7/2	2	-0.476203525101D+04	-0.467591696526D+04
9/2	1	-0.476199617357D+04	-0.467587794435D+04

Rhodium configuration : s+(1)d-(2)d+(6)

1/2	1	-0.476192125670D+04	-0.467581340463D+04
3/2	1	-0.476204431684D+04	-0.467593623633D+04
5/2	1	-0.476204197350D+04	-0.467593386724D+04

States : 13 Microstates : 90

AVERAGE ENERGIES : -4762.02978794 -4675.90946392

Apéndice B : Energias Relativistas SCF Monoconfiguracional

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Palladium configuration : s+(0)d-(4)d+(6)

0	1	-0.502116353413D+04	-0.492691836850D+04
---	---	---------------------	---------------------

States : 1 Microstates : 1

AVERAGE ENERGIES : -5021.16353413 -4926.91836850

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Silver configuration : 5s+(1)

1/2	1	-0.528975090938D+04	-0.518682198040D+04
-----	---	---------------------	---------------------

States : 1 Microstates : 2

AVERAGE ENERGIES : -5289.75090938 -5186.82198040

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

SINGLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Cadmium configuration : s+(2)d-(4)d+(6)

0	1	-0.556637097546D+04	-0.545419106859D+04
---	---	---------------------	---------------------

States : 1 Microstates : 1

AVERAGE ENERGIES : -5566.37097546 -5454.19106859

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Scandium configuration : 3d-(1)3d+(0)

3/2	1	-0.763332497008D+03	-0.759726379454D+03
-----	---	---------------------	---------------------

Scandium configuration : 3d-(0)3d+(1)

5/2	1	-0.763331803426D+03	-0.759726376381D+03
-----	---	---------------------	---------------------

States : 2 Microstates : 10

AVERAGE ENERGIES : -763.332080859 -759.726377610

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Titanium configuration : 3d-(2)3d+(0)

0	1	-0.852679330316D+03	-0.848276762296D+03
2	1	-0.852774448997D+03	-0.848372048324D+03

Titanium configuration : 3d-(1)3d+(1)

1	1	-0.852730247369D+03	-0.848328956634D+03
2	1	-0.852747998329D+03	-0.848346739491D+03
3	1	-0.852789914155D+03	-0.848388762319D+03
4	1	-0.852728226692D+03	-0.848326926489D+03

Titanium configuration : 3d-(0)3d+(2)

0	1	-0.852651040515D+03	-0.848250709253D+03
2	1	-0.852738345540D+03	-0.848338250019D+03
4	1	-0.852773274718D+03	-0.848373283018D+03

States : 9 Microstates : 45

AVERAGE ENERGIES : -852.752621979 -848.351616720

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Vanadium configuration : 3d-(3)3d+(0)			
3/2	1	-0.948114054122D+03	-0.942788856365D+03
Vanadium configuration : 3d-(2)3d+(1)			
1/2	1	-0.948104258506D+03	-0.942780830519D+03
3/2	1	-0.948132390218D+03	-0.942809042505D+03
5/2	2	-0.948072936473D+03	-0.942749488226D+03
7/2	1	-0.948101202984D+03	-0.942777770664D+03
9/2	1	-0.948107988109D+03	-0.942784577368D+03
Vanadium configuration : 3d-(1)3d+(2)			
1/2	1	-0.948100960609D+03	-0.942779330822D+03
3/2	2	-0.948038292910D+03	-0.942716501356D+03
5/2	2	-0.948074468359D+03	-0.942752801545D+03
7/2	2	-0.948108213058D+03	-0.942786622867D+03
9/2	1	-0.948133144623D+03	-0.942811624432D+03
11/2	1	-0.948090521359D+03	-0.942768905928D+03
Vanadium configuration : 3d-(0)3d+(3)			
3/2	1	-0.948082697640D+03	-0.942762825360D+03
5/2	1	-0.948043071028D+03	-0.942723089238D+03
9/2	1	-0.948140498460D+03	-0.942820799354D+03

States : 15 Microstates : 120

AVERAGE ENERGIES : -948.095868622 -942.773885475

Apéndice B : Energias Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Chromium configuration : 4s+(1) 3d-(4) 3d+(1)			
2	1	-0.104946122231D+04	-0.104308526912D+04
3	1	-0.104946839520D+04	-0.104309214540D+04
Chromium configuration : 4s+(1) 3d-(3) 3d+(2)			
0	1	-0.104938679261D+04	-0.104301271188D+04
1	3	-0.104939393951D+04	-0.104301959400D+04
2	4	-0.104943152926D+04	-0.104305744595D+04
3	4	-0.104945842894D+04	-0.104308435505D+04
4	3	-0.104944236390D+04	-0.104306823983D+04
5	2	-0.104945521916D+04	-0.104308115587D+04
6	1	-0.104947172381D+04	-0.104309755983D+04
Chromium configuration : 4s+(1) 3d-(2) 3d+(3)			
0	2	-0.104943094116D+04	-0.104305881224D+04
1	5	-0.104940614656D+04	-0.104303397330D+04
2	7	-0.104940784619D+04	-0.104303573995D+04
3	7	-0.104943058761D+04	-0.104305844625D+04
4	6	-0.104943116463D+04	-0.104305910995D+04
5	4	-0.104944634917D+04	-0.104307424532D+04
6	2	-0.104948747475D+04	-0.104311554914D+04
7	1	-0.104947727827D+04	-0.104310516990D+04
Chromium configuration : 4s+(1) 3d-(1) 3d+(4)			
0	1	-0.104938269375D+04	-0.104301270560D+04
1	3	-0.104938975779D+04	-0.104301949810D+04

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Chromium configuration : 4s+(1) 3d-(1) 3d+(4)			
2	4	-0.104942741985D+04	-0.104305741308D+04
3	4	-0.104945435916D+04	-0.104308435656D+04
4	3	-0.104943830162D+04	-0.104306825334D+04
5	2	-0.104945116923D+04	-0.104308117868D+04
6	1	-0.104946765988D+04	-0.104309756212D+04
Chromium configuration : 4s+(1) 3d-(0) 3d+(5)			
2	1	-0.104945308317D+04	-0.104308526808D+04
3	1	-0.104946023440D+04	-0.104309212092D+04
States : 26		Microstates : 504	/
AVERAGE ENERGIES :		-1049.44175696	-1043.06967601

Apéndice B : Energias Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Manganese configuration : 3d-(4) 3d+(1)

5/2	1	-0.115718872384D+04	-0.114958908622D+04
-----	---	---------------------	---------------------

Manganese configuration : 3d-(3) 3d+(2)

1/2	1	-0.115709956494D+04	-0.114950317088D+04
3/2	2	-0.115710089349D+04	-0.114950446179D+04
5/2	2	-0.115719916144D+04	-0.114960302700D+04
7/2	2	-0.115716024198D+04	-0.114956402098D+04
9/2	1	-0.115715950208D+04	-0.114956330073D+04
11/2	1	-0.115719178441D+04	-0.114959565333D+04

Manganese configuration : 3d-(2) 3d+(3)

1/2	2	-0.115714636117D+04	-0.114955350665D+04
3/2	3	-0.115709636267D+04	-0.114950343924D+04
5/2	4	-0.115713703699D+04	-0.114954421589D+04
7/2	3	-0.115715467222D+04	-0.114956185573D+04
9/2	3	-0.115713971043D+04	-0.114954693267D+04
11/2	1	-0.115722981451D+04	-0.114963724068D+04
13/2	1	-0.115719754423D+04	-0.114960488186D+04

Manganese configuration : 3d-(1) 3d+(4)

1/2	1	-0.115709264676D+04	-0.114950316152D+04
3/2	2	-0.115709386338D+04	-0.114950433457D+04
5/2	2	-0.115719227784D+04	-0.114960302675D+04
7/2	2	-0.115715335345D+04	-0.114956402565D+04
9/2	1	-0.115715264211D+04	-0.114956333504D+04

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Manganese configuration : 3d-(1)3d+(4)			
11/2	1	-0.115718490617D+04	-0.114959565990D+04
Manganese configuration : 3d-(0)3d+(5)			
5/2	1	-0.115717494129D+04	-0.114958907594D+04
States :	21	Microstates :	252
AVERAGE ENERGIES :		-1157.15848619	-1149.56571328

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Iron configuration : 3d-(4)3d+(2)			
0	1	-0.127106865582D+04	-0.126208975087D+04
2	1	-0.127118725651D+04	-0.126220878169D+04
4	1	-0.127123474323D+04	-0.126225645208D+04
Iron configuration : 3d-(3)3d+(3)			
0	1	-0.127113208639D+04	-0.126215798562D+04
1	2	-0.127117099283D+04	-0.126219700215D+04
2	2	-0.127113219025D+04	-0.126215807941D+04
3	3	-0.127117926662D+04	-0.126220531993D+04
4	2	-0.127118345652D+04	-0.126220952687D+04
5	1	-0.127122593800D+04	-0.126225217637D+04
6	1	-0.127122294359D+04	-0.126224917511D+04
Iron configuration : 3d-(2)3d+(4)			
0	2	-0.127108318229D+04	-0.126211351689D+04
1	1	-0.127119330126D+04	-0.126222386431D+04
2	4	-0.127113465060D+04	-0.126216509591D+04
3	2	-0.127121808800D+04	-0.126224873990D+04
4	3	-0.127116683265D+04	-0.126219742514D+04
5	1	-0.127122906160D+04	-0.126225976302D+04
6	1	-0.127120832555D+04	-0.126223896748D+04
Iron configuration : 3d-(1)3d+(5)			
1	1	-0.127127145082D+04	-0.126230673127D+04
2	1	-0.127116948441D+04	-0.126220452530D+04

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Iron configuration : 3d-(1)3d+(5)			
3	1	-0.127115558199D+04	-0.126219061335D+04
4	1	-0.127119770886D+04	-0.126223280972D+04
Iron configuration : 3d-(0)3d+(6)			
0	1	-0.127121204907D+04	-0.126225164958D+04
States : 22 Microstates : 210			
AVERAGE ENERGIES : -1271.18578645 -1262.21457306			

Apéndice B : Energias Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Cobalt configuration : 3d-(4)3d+(3)

3/2	1	-0.139173506590D+04	-0.138119737608D+04
5/2	1	-0.139168352066D+04	-0.138114562929D+04
9/2	1	-0.139181038140D+04	-0.138127299952D+04

Cobalt configuration : 3d-(3)3d+(4)

1/2	1	-0.139175071395D+04	-0.138121885207D+04
3/2	2	-0.139166895590D+04	-0.138113683256D+04
5/2	2	-0.139171608750D+04	-0.138118419974D+04
7/2	2	-0.139176017452D+04	-0.138122838900D+04
9/2	1	-0.139179269480D+04	-0.138126101697D+04
11/2	1	-0.139173710842D+04	-0.138120529664D+04

Cobalt configuration : 3d-(2)3d+(5)

1/2	1	-0.139174688976D+04	-0.138122079020D+04
3/2	1	-0.139178359430D+04	-0.138125760724D+04
5/2	2	-0.139170603972D+04	-0.138117997649D+04
7/2	1	-0.139174295619D+04	-0.138121684719D+04
9/2	1	-0.139175184064D+04	-0.138122576019D+04

Cobalt configuration : 3d-(1)3d+(6)

3/2	1	-0.139175168708D+04	-0.138123139009D+04
-----	---	---------------------	---------------------

States : 15 Microstates : 120

AVERAGE ENERGIES : -1391.74246505 -1381.21178048

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Nickel configuration : 3d-(4)3d+(4)

0	1	-0.151883578600D+04	-0.150654228528D+04
2	1	-0.151896814185D+04	-0.150667518694D+04
4	1	-0.151902104786D+04	-0.150672831778D+04

Nickel configuration : 3d-(3)3d+(5)

1	1	-0.151894662159D+04	-0.150666098608D+04
2	1	-0.151897365790D+04	-0.150668803781D+04
3	1	-0.151903721265D+04	-0.150675175896D+04
4	1	-0.151894367609D+04	-0.150665799294D+04

Nickel configuration : 3d-(2)3d+(6)

0	1	-0.151886051686D+04	-0.150658213507D+04
2	1	-0.151900477684D+04	-0.150672645704D+04

States : 9 Microstates : 45

AVERAGE ENERGIES : -1518.98249010 -1506.69544215

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Copper configuration : 4s+(1)

1/2	1	-0.165298665490D+04	-0.163874964744D+04
-----	---	---------------------	---------------------

States : 1 Microstates : 2

AVERAGE ENERGIES : -1652.98665490 -1638.74964744

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Zinc configuration : 3d-(4) 3d+(6)

0	1	-0.179412361754D+04	-0.177766988378D+04
---	---	---------------------	---------------------

States : 1 Microstates : 1

AVERAGE ENERGIES : -1794.12361754 -1777.66988378

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Yttrium configuration : d-(1)d+(0)

3/2	1	-0.338219061507D+04	-0.333165081032D+04
-----	---	---------------------	---------------------

Yttrium configuration : d-(0)d+(1)

5/2	1	-0.338218821228D+04	-0.333165077842D+04
-----	---	---------------------	---------------------

States : 2 Microstates : 10

AVERAGE ENERGIES : -3382.18917340 -3331.65079118

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
 Zirconium configuration : d-(2)d+(0)			
0	1	-0.359522040573D+04	-0.353887606948D+04
2	1	-0.359529016197D+04	-0.353894624680D+04
 Zirconium configuration : d-(1)d+(1)			
1	1	-0.359525575427D+04	-0.353891536130D+04
2	1	-0.359526816541D+04	-0.353892787637D+04
3	1	-0.359529851093D+04	-0.353895849107D+04
4	1	-0.359525326893D+04	-0.353891285586D+04
 Zirconium configuration : d-(0)d+(2)			
0	1	-0.359519355377D+04	-0.353885625955D+04
2	1	-0.359525816546D+04	-0.353892151607D+04
4	1	-0.359528350922D+04	-0.353894714408D+04

States : 9 Microstates : 45

AVERAGE ENERGIES : -3595.27076147 -3538.93124547

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
 Niobium configuration : s+(1)d-(4)d+(0)			
1/2	1	-0.381603792931D+04	-0.375346792421D+04
 Niobium configuration : s+(1)d-(3)d+(1)			
1/2	1	-0.381605268756D+04	-0.375348871845D+04
3/2	2	-0.381603594747D+04	-0.375347050413D+04
5/2	2	-0.381600484971D+04	-0.375343905375D+04
7/2	2	-0.381601218946D+04	-0.375344643017D+04
9/2	1	-0.381602563370D+04	-0.375345966085D+04
 Niobium configuration : s+(1)d-(2)d+(2)			
1/2	3	-0.381597529008D+04	-0.375341358786D+04
3/2	5	-0.381598632019D+04	-0.375342514491D+04
5/2	6	-0.381599806989D+04	-0.375343668168D+04
7/2	5	-0.381600901738D+04	-0.375344811636D+04
9/2	4	-0.381601079598D+04	-0.375344930490D+04
11/2	2	-0.381602765515D+04	-0.375346664430D+04
13/2	1	-0.381602667506D+04	-0.375346491080D+04
 Niobium configuration : s+(1)d-(1)d+(3)			
1/2	3	-0.381598521457D+04	-0.375342860361D+04
3/2	4	-0.381598537414D+04	-0.375342830106D+04
5/2	5	-0.381598688983D+04	-0.375343022397D+04
7/2	5	-0.381600102260D+04	-0.375344411423D+04
9/2	3	-0.381601059034D+04	-0.375345372294D+04
11/2	2	-0.381602401686D+04	-0.375346750688D+04

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Niobium configuration : s+(1)d-(1)d+(3)			
13/2	1	-0.381603002084D+04	-0.375347262526D+04
Niobium configuration : s+(1)d-(0)d+(4)			
1/2	1	-0.381593303989D+04	-0.375337969904D+04
3/2	1	-0.381599078484D+04	-0.375343904244D+04
5/2	1	-0.381600212665D+04	-0.375344908163D+04
7/2	1	-0.381601186545D+04	-0.375346101419D+04
9/2	1	-0.381603219365D+04	-0.375347897832D+04
States : 25 Microstates : 420			
AVERAGE ENERGIES : -3816.00765444 -3753.44816137			

Apéndice B : Energias Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
 Molybdenum configuration : s+(1)d-(4)d+(1)			
2	1	-0.404474645742D+04	-0.397533596495D+04
3	1	-0.404475898226D+04	-0.397534687745D+04
 Molybdenum configuration : s+(1)d-(3)d+(2)			
0	1	-0.404468573295D+04	-0.397528105041D+04
1	3	-0.404469677103D+04	-0.397529069676D+04
2	4	-0.404472169814D+04	-0.397531671085D+04
3	4	-0.404474432478D+04	-0.397533922447D+04
4	3	-0.404473229909D+04	-0.397532701760D+04
5	2	-0.404474130065D+04	-0.397533619081D+04
6	1	-0.404475652147D+04	-0.397535069330D+04
 Molybdenum configuration : s+(1)d-(2)d+(3)			
0	2	-0.404471901739D+04	-0.397531981838D+04
1	5	-0.404470005238D+04	-0.397530077317D+04
2	7	-0.404470024393D+04	-0.397530119884D+04
3	7	-0.404471931170D+04	-0.397531999219D+04
4	6	-0.404471781563D+04	-0.397531893329D+04
5	4	-0.404473180466D+04	-0.397533246379D+04
6	2	-0.404476106880D+04	-0.397536234192D+04
7	1	-0.404475612428D+04	-0.397535647449D+04
 Molybdenum configuration : s+(1)d-(1)d+(4)			
0	1	-0.404467331428D+04	-0.397528105058D+04
1	3	-0.404468430940D+04	-0.397529062996D+04

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Molybdenum configuration : s+(1)d-(1)d+(4)			
2	4	-0.404470934441D+04	-0.397531669783D+04
3	4	-0.404473205252D+04	-0.397533922764D+04
4	3	-0.404472011451D+04	-0.397532702627D+04
5	2	-0.404472902070D+04	-0.397533621153D+04
6	1	-0.404474422276D+04	-0.397535068685D+04
Molybdenum configuration : s+(1)d-(0)d+(5)			
2	1	-0.404472183159D+04	-0.397533596201D+04
3	1	-0.404473432406D+04	-0.397534684128D+04
States :	26	Microstates :	504
AVERAGE ENERGIES :		-4044.72698298	-3975.32784949

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Technetium configuration : d-(4)d+(1)

5/2	1	-0.428135866295D+04	-0.420458838353D+04
-----	---	---------------------	---------------------

Technetium configuration : d-(3)d+(2)

1/2	1	-0.428128896553D+04	-0.420452739813D+04
-----	---	---------------------	---------------------

3/2	2	-0.428128838025D+04	-0.420452727758D+04
-----	---	---------------------	---------------------

5/2	2	-0.428135969315D+04	-0.420459963985D+04
-----	---	---------------------	---------------------

7/2	2	-0.428133227813D+04	-0.420457105171D+04
-----	---	---------------------	---------------------

9/2	1	-0.428133129807D+04	-0.420457034743D+04
-----	---	---------------------	---------------------

11/2	1	-0.428135304569D+04	-0.420459294571D+04
------	---	---------------------	---------------------

Technetium configuration : d-(2)d+(3)

1/2	2	-0.428131565129D+04	-0.420456413040D+04
-----	---	---------------------	---------------------

3/2	3	-0.428127978991D+04	-0.420452731364D+04
-----	---	---------------------	---------------------

5/2	4	-0.428130913252D+04	-0.420455701433D+04
-----	---	---------------------	---------------------

7/2	3	-0.428132129934D+04	-0.420456959299D+04
-----	---	---------------------	---------------------

9/2	3	-0.428130978490D+04	-0.420455836037D+04
-----	---	---------------------	---------------------

11/2	1	-0.428137556376D+04	-0.420462427751D+04
------	---	---------------------	---------------------

13/2	1	-0.428135122404D+04	-0.420459971002D+04
------	---	---------------------	---------------------

Technetium configuration : d-(1)d+(4)

1/2	1	-0.428127057784D+04	-0.420452739128D+04
-----	---	---------------------	---------------------

3/2	2	-0.428127078377D+04	-0.420452716982D+04
-----	---	---------------------	---------------------

5/2	2	-0.428134264903D+04	-0.420459964182D+04
-----	---	---------------------	---------------------

7/2	2	-0.428131368955D+04	-0.420457105571D+04
-----	---	---------------------	---------------------

9/2	1	-0.428131342245D+04	-0.420457037308D+04
-----	---	---------------------	---------------------

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Technetium configuration : d-(1)d+(4)			
11/2	1	-0.428133516693D+04	-0.420459294940D+04
Technetium configuration : d-(0)d+(5)			
5/2	1	-0.428132177003D+04	-0.420458838336D+04
States :	21	Microstates :	252
AVERAGE ENERGIES :		-4281.32385809	-4204.57210217

Apéndice B : Energias Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Ruthenium configuration : s+(1)d-(4)d+(3)

1	1	-0.452604294776D+04	-0.444140150916D+04
2	2	-0.452602920282D+04	-0.444138663702D+04
3	1	-0.452601884224D+04	-0.444137519425D+04
4	1	-0.452608629015D+04	-0.444144589536D+04
5	1	-0.452610504121D+04	-0.444146172659D+04

Ruthenium configuration : s+(1)d-(3)d+(4)

0	1	-0.452604364321D+04	-0.444141273535D+04
1	3	-0.452601819300D+04	-0.444138521380D+04
2	4	-0.452601075433D+04	-0.444137854035D+04
3	4	-0.452604362438D+04	-0.444141157822D+04
4	3	-0.452606502950D+04	-0.444143285593D+04
5	2	-0.452606072976D+04	-0.444142820941D+04
6	1	-0.452604677827D+04	-0.444141400207D+04

Ruthenium configuration : s+(1)d-(2)d+(5)

0	1	-0.452603303581D+04	-0.444141269221D+04
1	2	-0.452605487491D+04	-0.444143315687D+04
2	3	-0.452603112237D+04	-0.444140930085D+04
3	3	-0.452602530180D+04	-0.444140341205D+04
4	2	-0.452604221017D+04	-0.444142050233D+04
5	1	-0.452604621340D+04	-0.444142400611D+04

Ruthenium configuration : s+(1)d-(1)d+(6)

1	1	-0.452604288086D+04	-0.444143100240D+04
---	---	---------------------	---------------------

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Ruthenium configuration : s+(1)d-(1)d+(6)

2	1	-0.452603508400D+04	-0.444142450005D+04
---	---	---------------------	---------------------

States : 20 Microstates : 240

AVERAGE ENERGIES : -4526.04483917 -4441.41468802

Apéndice B : Energías Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
Rhodium configuration : s+(1)d-(4)d+(4)			
1/2	1	-0.477886279250D+04	-0.468569312087D+04
3/2	1	-0.477894419244D+04	-0.468577694354D+04
5/2	1	-0.477895363242D+04	-0.468578440460D+04
7/2	1	-0.477897506041D+04	-0.468580881411D+04
9/2	1	-0.477899148391D+04	-0.468582216491D+04
Rhodium configuration : s+(1)d-(3)d+(5)			
1/2	1	-0.477892198539D+04	-0.468576589857D+04
3/2	2	-0.477893715598D+04	-0.468578160060D+04
5/2	2	-0.477896678924D+04	-0.468581074373D+04
7/2	2	-0.477895621302D+04	-0.468580055298D+04
9/2	1	-0.477892573582D+04	-0.468577119277D+04
Rhodium configuration : s+(1)d-(2)d+(6)			
1/2	1	-0.477886462266D+04	-0.468572010986D+04
3/2	1	-0.477896231286D+04	-0.468581929162D+04
5/2	1	-0.477895560396D+04	-0.468581177568D+04

States : 13 Microstates : 90

AVERAGE ENERGIES : -4778.95278942 -4685.79461053

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Palladium configuration : s+(0)d-(4)d+(6)

0	1	-0.504013951595D+04	-0.493783642269D+04
---	---	---------------------	---------------------

States : 1 Microstates : 1

AVERAGE ENERGIES : -5040.13951595 -4937.83642269

Apéndice B : Energias Relativistas SCF Monoconfiguracional

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Silver configuration : 5s+(1)

1/2	1	-0.530987962002D+04	-0.519764007284D+04
-----	---	---------------------	---------------------

States : 1 Microstates : 2

AVERAGE ENERGIES : -5309.87962002 -5197.64007284

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC AND NON-RELATIVISTIC LIMIT ENERGIES (a.u.)

STATE	NUMBER	R. ENERGY	N.R.L. ENERGY
-------	--------	-----------	---------------

Cadmium configuration : s+(2)d-(4)d+(6)

0	1	-0.558807956099D+04	-0.546509689600D+04
---	---	---------------------	---------------------

States : 1 Microstates : 1

AVERAGE ENERGIES : -5588.07956099 -5465.09689600

Apéndice C : Optimización de Bases Relativistas

OPTIMIZED RELATIVISTIC BALANCED SINGLE ZETA BASIS SET
SODIUM ATOM J = 1/2 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent

large components	small components
------------------	------------------

>>>> s+

1.	10.66152353	1.	3.29410450
2.	3.29410450	2.	0.83697028
3.	0.83697028	1.	10.66152353
		2.	3.29410450
		3.	0.83697028

/

>>>> p-

2.	3.40825947	1.	3.40825947
		2.	3.40825947

>>>> p+

2.	3.39873016	2.	3.39873016
----	------------	----	------------

hf energy : -0.161333370694183401D+03

total potential energy: -0.323086612311217948D+03

kinetic energy: 0.323086620018800659D+03

one electron potential: 0.355082330092687002D+02

virial theorem: 0.999999976143912405D+00

reached scf precision : 0.315543625970819130D-06

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

OPTIMIZED RELATIVISTIC BALANCED SINGLE ZETA BASIS SET
MAGNESIUM ATOM J = 0 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent

large components	small components
------------------	------------------

>>>> s+

1.	11.65589406	1.	3.70712529
2.	3.70712529	2.	1.10435031
3.	1.10435031	1.	11.65589406
		2.	3.70712529
		3.	1.10435031

/

>>>> p-

2.	3.92297945	1.	3.92297945
		2.	3.92297945

>>>> p+

2.	3.91075731	2.	3.91075731
----	------------	----	------------

hf energy : -0.199165346620397088D+03

total potential energy: -0.398947462260626935D+03

kinetic energy: 0.398947469202090076D+03

one electron potential: 0.400158049471172532D+02

virial theorem: 0.99999982600558475D+00

reached scf precision : 0.684261037495006406D-08

Apéndice C : Optimización de Bases Relativistas

OPTIMIZED RELATIVISTIC BALANCED SINGLE ZETA BASIS SET
ARGON ATOM J = 0 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent

large components	small components
------------------	------------------

>>>> s+

1.	17.67627644	1.	6.15793067
2.	6.15793067	2.	2.59698184
3.	2.59698184	1.	17.67627644
		2.	6.15793067
		3.	2.59698184

>>>> p-

2.	7.05207806	1.	7.05207806
3.	2.26388267	2.	2.26388267
		2.	7.05207806
		3.	2.26388267

>>>> p+

2.	7.00522137	2.	2.25141636
3.	2.25141636	2.	7.00522137
		3.	2.25141636

hf energy : -0.527590917515955312D+03

total potential energy: -0.105885329769431678D+04

kinetic energy: 0.105885329821963569D+04

one electron potential: 0.701660174754766786D+02

virial theorem: 0.999999999503879339D+00

reached scf precision : 0.453832620817063287D-07

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

OPTIMIZED RELATIVISTIC BALANCED SINGLE ZETA BASIS SET
POTASSIUM ATOM J = 1/2 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent

large components	small components
------------------	------------------

>>>> s+

1.	18.69066358	1.	6.55428693
2.	6.55428693	2.	2.90700621
3.	2.90700621	3.	0.87636831
4.	0.87636831	1.	18.69066358
		2.	6.55428693
		3.	2.90700621
		4.	0.87636831

>>>> p-

2.	7.57241385	1.	7.57241385
3.	2.58606951	2.	2.58606951
		2.	7.57241385
		3.	2.58606951

>>>> p+

2.	7.51615429	2.	2.57212097
3.	2.57212097	2.	7.51615429
		3.	2.57212097

hf energy : -0.600404897541626838D+03

total potential energy: -0.120546764675716167D+04

kinetic energy: 0.120546763988245198D+04

one electron potential: 0.753989271995526735D+02

virial theorem: 0.10000000570294012D+01

reached scf precision : 0.189049813694811905D-06

Apéndice C : Optimización de Bases Relativistas

OPTIMIZED RELATIVISTIC BALANCED SINGLE ZETA BASIS SET
CALCIUM ATOM J = 0 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent

large components	small components
------------------	------------------

>>>> s+

1.	19.70838186	1.	6.94886056
2.	6.94886056	2.	3.21689183
3.	3.21689183	3.	1.10385764
4.	1.10385764	1.	19.70838186
		2.	6.94886056
		3.	3.21689183
	/	4.	1.10385764

>>>> p-

2.	8.09192886	1.	8.09192886
3.	2.89904269	2.	2.89904269
		2.	8.09192886
		3.	2.89904269

>>>> p+

2.	8.02498077	2.	2.88307726
3.	2.88307726	2.	8.02498077
		3.	2.88307726

hf energy : -0.678534164913768564D+03

total potential energy: -0.136290687664103780D+04

kinetic energy: 0.136290686076609086D+04

one electron potential: 0.807518610169697410D+02

virial theorem: 0.100000001164785890D+01

reached scf precision : 0.849880423034013802D-07

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

OPTIMIZED RELATIVISTIC BALANCED SINGLE ZETA BASIS SET
KRYPTON ATOM J = 0 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent

large components

small components

>>>> s+

1.	36.71585413	1.	13.62135964
2.	13.62135964	2.	7.15001518
3.	7.15001518	3.	2.87302871
4.	2.87302871	1.	36.71585413
		2.	13.62135964
		3.	7.15001518
		4.	2.87302871

>>>> p-

2.	16.58789690	1.	16.58789690
3.	6.94403236	2.	6.94403236
4.	2.48577268	3.	2.48577268
		2.	16.58789690
		3.	6.94403236
		4.	2.48577268

>>>> p+

2.	16.11573938	2.	6.82837021
3.	6.82837021	3.	2.43603253
4.	2.43603253	2.	16.11573938
		3.	6.82837021
		4.	2.43603253

>>>> d-

3.	6.88031930	2.	6.88031930
		3.	6.88031930

>>>> d+

3.	6.83405766	3.	6.83405766
		3.	6.83405766

hf energy : -0.278095109106806467D+04

total potential energy: -0.563628169565018834D+04

kinetic energy: 0.563628165743294994D+04

one electron potential: 0.187124520611391091D+03

virial theorem: 0.10000000678057632D+01

reached scf precision : 0.873651805525911186D-06

Apéndice C : Optimización de Bases Relativistas

OPTIMIZED RELATIVISTIC BALANCED SINGLE ZETA BASIS SET
RUBIDIUM ATOM J = 1/2 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent
large components small components

>>>> s+

1.	37.83527953	1.	14.03509971
2.	14.03509971	2.	7.43508634
3.	7.43508634	3.	3.14461034
4.	3.14461034	4.	0.99123021
5.	0.99123021	1.	37.83527953
		2.	14.03509971
		3.	7.43508634
		4.	3.14461034
		5.	0.99123021

>>>> p-

2.	17.14084953	1.	17.14084953
3.	7.24530828	2.	7.24530828
4.	2.76802525	3.	2.76802525
		2.	17.14084953
		3.	7.24530828
		4.	2.76802525

>>>> p+

2.	16.62279112	2.	7.12070535
3.	7.12070535	3.	2.71552783
4.	2.71552783	2.	16.62279112
		3.	7.12070535
		4.	2.71552783

OPTIMIZED RELATIVISTIC BALANCED SINGLE ZETA BASIS SET
RUBIDIUM ATOM J = 1/2 GROUND STATE (Cont.)

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent
large components small components

>>>> d-

3.	7.23381376	2.	7.23381376
		3.	7.23381376

>>>> d+

3.	7.18427664	3.	7.18427664
----	------------	----	------------

hf energy :-0.297171229897156263D+04
total potential energy:-0.602725294407273395D+04
kinetic energy: 0.602725290574949940D+04
one electron potential: 0.194343439562507029D+03
virial theorem: 0.10000000635832520D+01
reached scf precision : 0.220998874093633276D-05

Apéndice C : Optimización de Bases Relativistas

OPTIMIZED RELATIVISTIC BALANCED SINGLE ZETA BASIS SET
STRONTIUM ATOM J = 0 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent
large components small components

>>>> s+

1.	38.96297232	1.	14.44964694
2.	14.44964694	2.	7.72054818
3.	7.72054818	3.	3.41592629
4.	3.41592629	4.	1.22171659
5.	1.22171659	1.	38.96297232
		2.	14.44964694
		3.	7.72054818
		4.	3.41592629
		5.	1.22171659

>>>> p-

2.	17.69754978	1.	17.69754978
3.	7.54581485	2.	7.54581485
4.	3.03597560	3.	3.03597560
		2.	17.69754978
		3.	7.54581485
		4.	3.03597560

>>>> p+

2.	17.13051010	2.	7.41164427
3.	7.41164427	3.	2.97921037
4.	2.97921037	2.	17.13051010
		3.	7.41164427
		4.	2.97921037

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

OPTIMIZED RELATIVISTIC BALANCED SINGLE ZETA BASIS SET
STRONTIUM ATOM J = 0 GROUND STATE (Cont.)

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent
large components small components

>>>> d-

3.	7.58549298	2.	7.58549298
		3.	7.58549298

>>>> d+

3.	7.53226187	/	3.	7.53226187
----	------------	---	----	------------

hf energy :-0.316976214115170660D+04
total potential energy:-0.643371938590180434D+04
kinetic energy: 0.643371917308267166D+04
one electron potential: 0.201665753516296292D+03
virial theorem: 0.100000003307871022D+01
reached scf precision : 0.121182696617254114D-05

Apéndice C : Optimización de Bases Relativistas

OPTIMIZED RELATIVISTIC BALANCED SINGLE ZETA BASIS SET
XENON ATOM J = 0 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent
large components small components

>>>> s+

1.	58.43479524	1.	21.49292618
2.	21.49292618	2.	12.35736739
3.	12.35736739	3.	6.74214759
4.	6.74214759	4.	2.89169876
5.	2.89169876	1.	58.43479524
		2.	21.49292618
		3.	12.35736739
		4.	6.74214759
		5.	2.89169876

>>>> p-

2.	27.22869409	1.	27.22869409
3.	12.37762180	2.	12.37762180
4.	6.47298522	3.	6.47298522
5.	2.57502909	4.	2.57502909
		2.	27.22869409
		3.	12.37762180
		4.	6.47298522
		5.	2.57502909

>>>> p+

2.	25.36027592	2.	12.00289030
3.	12.00289030	3.	6.26766791
4.	6.26766791	4.	2.48098870
5.	2.48098870	2.	25.36027592
		3.	12.00289030
		4.	6.26766791
		5.	2.48098870

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

OPTIMIZED RELATIVISTIC BALANCED SINGLE ZETA BASIS SET
XENON ATOM J = 0 GROUND STATE (Cont.)

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent
large components small components

>>>> d-

3.	13.44792758	2.	13.44792758
4.	5.48198813	3.	5.48198813
		3.	13.44792758
		4.	5.48198813

>>>> d+ /

3.	13.27015685	3.	5.41845426
4.	5.41845426	3.	13.27015685
		4.	5.41845426

hf energy : -0.743022966187799011D+04
total potential energy: -0.153004857760980867D+05
kinetic energy: 0.153004856745121015D+05
one electron potential: 0.334596714508199170D+03
virial theorem: 0.10000000663939614D+01
reached scf precision : 0.639084048060105270D-05

Apéndice C : Optimización de Bases Relativistas

FULL OPTIMIZATION OF RELATIVISTIC SINGLE ZETA BASIS SET

SODIUM ATOM J = 1/2 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent

large components	small components
------------------	------------------

>>>> s+

1. 10.66146459 2. 3.29414386 3. 0.83700427	1. 3.29310585 2. 0.83853590 1. 10.61611193 2. 3.29182333 3. 0.83706852
--	--

>>>> p-

2. 3.40822145	1. 3.40299730 2. 3.40532637
---------------	--------------------------------

>>>> p+

2. 3.39873517	2. 3.39830664
---------------	---------------

hf energy : -0.161333073521677193D+03

total potential energy: -0.323085089023468242D+03

kinetic energy: 0.323085356721997471D+03

one electron potential: 0.355081019542623722D+02

virial theorem: 0.999999171430943429D+00

reached scf precision : 0.315645398747177796D-06

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

FULL OPTIMIZATION OF RELATIVISTIC SINGLE ZETA BASIS SET

MAGNESIUM ATOM J = 0 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent

large components

small components

>>>> s+

1.	11.65580470	1.	3.70565164
2.	3.70717491	2.	1.10321985
3.	1.10437834	1.	11.59281198
		2.	3.70364660
		3.	1.10446597

>>>> p-

2.	3.92295296	1.	3.90242652
		2.	3.91866491

>>>> p+

2.	3.91075942	2.	3.91010470
----	------------	----	------------

hf energy : -0.199164844527870400D+03

total potential energy: -0.398945016728930852D+03

kinetic energy: 0.398945589411356480D+03

one electron potential: 0.400156175229759086D+02

virial theorem: 0.999998564509946242D+00

reached scf precision : 0.682002834484044484D-08

Apéndice C : Optimización de Bases Relativistas

FULL OPTIMIZATION OF RELATIVISTIC SINGLE ZETA BASIS SET

ARGON ATOM J = 0 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent

large components	small components
------------------	------------------

>>>> s+

1.	17.67549782	1.	6.14277080
2.	6.15803438	2.	2.59951700
3.	2.59710763	1.	17.40490601
		2.	6.14287477
		3.	2.59982717

/

>>>> p-

2.	7.05199094	1.	7.05017339
3.	2.26386543	2.	2.26162102
		2.	7.01555673
		3.	2.26217864

>>>> p+

2.	7.00522550	2.	2.24244435
3.	2.25141003	2.	6.99942763
		3.	2.25108307

hf energy : -0.527585100608353400D+03

total potential energy: -0.105881847229578852D+04

kinetic energy: 0.105881851125461594D+04

one electron potential: 0.701640773078836304D+02

virial theorem: 0.999999963205377534D+00

reached scf precision : 0.454892181336389854D-07

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

FULL OPTIMIZATION OF RELATIVISTIC SINGLE ZETA BASIS SET

POTASSIUM ATOM J = 1/2 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent

large components	small components
------------------	------------------

>>>> s+

1.	18.68965322	1.	6.53892655
2.	6.55441548	2.	2.91513247
3.	2.90716883	3.	0.87663806
4.	0.87673817	1.	18.35211751
		2.	6.53772553
		3.	2.91570834
		4.	0.87800262

>>>> p-

2.	7.57229211	1.	7.55209795
3.	2.58604983	2.	2.58992203
		2.	7.52492684
		3.	2.58356562

>>>> p+

2.	7.51615099	2.	2.56340061
3.	2.57211125	2.	7.50854986
		3.	2.57165637

hf energy : -0.600396920072201283D+03

total potential energy: -0.120541981858850750D+04

kinetic energy: 0.120541977985969356D+04

one electron potential: 0.753964764063502031D+02

virial theorem: 0.10000003212890198D+01

reached scf precision : 0.189730348144094501D-06

Apéndice C : Optimización de Bases Relativistas

FULL OPTIMIZATION OF RELATIVISTIC SINGLE ZETA BASIS SET

CALCIUM ATOM J = 0 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent

large components	small components
------------------	------------------

>>>> s+

1.	19.70707137	1.	6.93422475
2.	6.94902776	2.	3.23389190
3.	3.21707910	3.	1.10800168
4.	1.10406442	1.	19.29623047
		2.	6.93373591
		3.	3.23388221
		4.	1.10578461

>>>> p-

2.	8.09176587	1.	8.05701641
3.	2.89901976	2.	2.90212882
		2.	8.03157085
		3.	2.89563339

>>>> p+

2.	8.02497940	2.	2.89370052
3.	2.88306594	2.	8.01525847
		3.	2.88244585

hf energy : -0.678523353883517871D+03

total potential energy: -0.136284202249344185D+04

kinetic energy: 0.136284191010092013D+04

one electron potential: 0.807486868432483931D+02

virial theorem: 0.100000008246922900D+01

reached scf precision : 0.861184409186871676D-07

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

FULL OPTIMIZATION OF RELATIVISTIC SINGLE ZETA BASIS SET
KRYPTON ATOM J = 0 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent

large components

small components

>>>> s+

1.	36.68836536	1.	15.84027183
2.	13.63117019	2.	8.05919812
3.	7.14794523	3.	2.97693198
4.	2.86902591	1.	33.04463856
		2.	15.84026785
		3.	8.05919318
		4.	2.97693565

>>>> p-

2.	16.58352762	1.	16.06091806
3.	6.94429011	2.	6.91096088
4.	2.48658474	3.	2.68557245
		2.	15.96346295
		3.	6.91027407
		4.	2.45570409

>>>> p+

2.	16.11560801	2.	6.81819196
3.	6.82851351	3.	2.43600206
4.	2.43630918	2.	16.00949430
		3.	6.81889409
		4.	2.43658261

>>>> d-

3.	6.88035023	2.	6.85125465
		3.	6.86877698

>>>> d+

3.	6.83411503	3.	6.83171299
----	------------	----	------------

hf energy : -0.278057159621102073D+04

total potential energy: -0.563397046868611324D+04

kinetic energy: 0.563397376511774291D+04

one electron potential: 0.187058729815466165D+03

virial theorem: 0.999999414901139617D+00

reached scf precision : 0.110763026649832627D-05

Apéndice C : Optimización de Bases Relativistas

FULL OPTIMIZATION OF RELATIVISTIC SINGLE ZETA BASIS SET
RUBIDIUM ATOM J = 1/2 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent
large components small components

>>>> s+

1.	37.80161529	1.	19.78755552
2.	14.05385648	2.	8.97834196
3.	7.42629733	3.	3.44710115
4.	3.12708963	4.	1.03095846
5.	0.94412623	1.	32.09499312
		2.	19.80253600
		/	8.97561304
		3.	3.44624425
		4.	1.03075321

>>>> p-

2.	17.13492115	1.	16.62552576
3.	7.23995533	2.	6.75284213
4.	2.76816588	3.	2.72536790
		2.	16.43395782
		3.	7.13893885
		4.	2.77365257

>>>> p+

2.	16.62132817	2.	7.02562951
3.	7.11680829	3.	2.66532651
4.	2.71549848	2.	16.50012679
		3.	7.10523114
		4.	2.71512860

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

FULL OPTIMIZATION OF RELATIVISTIC SINGLE ZETA BASIS SET
RUBIDIUM ATOM J = 1/2 GROUND STATE (Cont.)

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent
large components small components

>>>> d-

3.	7.22639000	2.	7.23006634
		3.	7.22639000

>>>> d+

3.	7.22639000 /	3.	7.22322281
----	--------------	----	------------

hf energy :-0.297124899188050676D+04
total potential energy:-0.602552137563484303D+04
kinetic energy: 0.602663226409210893D+04
one electron potential: 0.194306865310642962D+03
virial theorem: 0.999815670110837117D+00
reached scf precision : 0.152141829980842667D-05

Apéndice C : Optimización de Bases Relativistas

FULL OPTIMIZATION OF RELATIVISTIC SINGLE ZETA BASIS SET
STRONTIUM ATOM J = 0 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent
large components small components

>>>> s+

1.	38.92734682	1.	17.15803667
2.	14.47357969	2.	10.86593178
3.	7.72891874	3.	3.82668905
4.	3.41252306	4.	1.27139706
5.	1.21268108	1.	34.43782613
		2.	17.34887051
		3.	9.40035223
		4.	3.80786190
		5.	1.26968907

>>>> p-

2.	17.69387836	1.	17.00044311
3.	7.55089989	2.	7.23757025
4.	3.04067229	3.	3.00139273
		2.	16.92457804
		3.	7.46109081
		4.	3.04741846

>>>> p+

2.	17.13163582	2.	7.38264133
3.	7.41554339	3.	2.88623618
4.	2.98080617	2.	16.99503515
		3.	7.40593067
		4.	2.98018713

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

FULL OPTIMIZATION OF RELATIVISTIC SINGLE ZETA BASIS SET
STRONTIUM ATOM J = 0 GROUND STATE (Cont.)

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent
large components small components

>>>> d-

3.	7.57463852	2.	6.96924442
		3.	7.46193998

>>>> d+

3.	7.53251155	3.	7.52769440
----	------------	----	------------

hf energy :-0.316923374803584056D+04
total potential energy:-0.643169179479986815D+04
kinetic energy: 0.643261076492446864D+04
one electron potential: 0.201612258566191684D+03
virial theorem: 0.999857138857272074D+00
reached scf precision : 0.181258899685568431D-05

Apéndice C : Optimización de Bases Relativistas

FULL OPTIMIZATION OF RELATIVISTIC SINGLE ZETA BASIS SET
XENON ATOM J = 0 GROUND STATE

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent
large components small components

>>>> s+

1.	58.20073768	1.	25.23074435
2.	21.54412120	2.	22.10701946
3.	12.42687760	3.	7.97531289
4.	6.78027854	4.	3.13121671
5.	2.92163129	1.	35.45510895
		2.	25.39456227
		3.	21.93456747
		4.	8.06523085
		5.	3.13181176

>>>> p-

2.	27.17928807	1.	14.03371816
3.	12.39865131	2.	16.70253983
4.	6.46507848	3.	7.42173474
5.	2.56401862	4.	2.69100437
		2.	20.92391848
		3.	17.21560727
		4.	7.31764121
		5.	2.66811966

>>>> p+

2.	25.35797340	2.	11.96183328
3.	12.00240446	3.	6.29069284
4.	6.26686758	4.	2.47724116
5.	2.48053965	2.	24.74383613
		3.	11.96410430
		4.	6.30581875
		5.	2.48360600

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

FULL OPTIMIZATION OF RELATIVISTIC SINGLE ZETA BASIS SET
XENON ATOM J = 0 GROUND STATE (Cont.)

basis functions :

symmetry, principal quantum number & orbital exponent
large components small components

>>>> d-

3.	13.44434297	2.	12.70013662
4.	5.47902270	3.	5.47072443
		3.	13.25322593
		4.	5.47173762

>>>> d+

3.	13.26667490	3.	7.02758019
4.	5.41522858	3.	13.23520718
		4.	5.33912007

hf energy :-0.742584531113567937D+04
total potential energy:-0.152767255227527257D+05
kinetic energy: 0.152775143923083051D+05
one electron potential: 0.334174321093120966D+03
virial theorem: 0.999948364011623874D+00
reached scf precision : 0.115645793468098268D-02

Apéndice D : Energias Relativistas CI

CHROMIUM

SINGLE ZETA RELATIVISTIC CI ENERGIES (a.u.)

SCF vectors from : 4s+(1)3d-(4)3d+(1) ; J = 3 ; Single Zeta

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 0/2

-1046.56467460	-1046.56150123
-1046.39961876	-1046.22546957

Averaged energy over : 4 states : -1046.437816042

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 2/2

-1046.57344555	-1046.56471471
-1046.56150097	-1046.55272272
-1046.49092668	-1046.48669266
-1046.40403376	-1046.36389565
-1046.22545901	-1046.22103397
-1046.17964620	

Averaged energy over : 11 states : -1046.420370175

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 4/2

-1046.76337554	-1046.60202169
-1046.57351024	-1046.56476259
-1046.56150742	-1046.55269997
-1046.49109073	-1046.48719041
-1046.48674743	-1046.48407572
-1046.47797904	-1046.43864995
-1046.36390654	-1046.35949731
-1046.22543690	-1046.17964510
-1046.17522965	

Averaged energy over : 17 states : -1046.458078019

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

CHROMIUM

SINGLE ZETA RELATIVISTIC CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 6/2

-1046.77662059	-1046.60201604
-1046.59318916	-1046.57356845
-1046.56154237	-1046.55280027
-1046.49122403	-1046.48684347
-1046.48479595	-1046.48053707
-1046.47805344	-1046.46170299
-1046.43864406	-1046.43422627
-1046.36392241	-1046.32353213
-1046.17964231	

Averaged energy over : 17 states : -1046.487227123

STATE SYMMETRY /

Value of total angular momentum : 8/2

-1046.60201147	-1046.59318087
-1046.56163969	-1046.48689892
-1046.48508827	-1046.47809733
-1046.46786505	-1046.46164471
-1046.45724365	-1046.43863419
-1046.32352731	-1046.31911128

Averaged energy over : 12 states : -1046.472911899

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 10/2

-1046.60201055	-1046.59318541
-1046.52522650	-1046.48692173
-1046.46783475	-1046.46353657
-1046.46144175	-1046.32352131

Averaged energy over : 8 states : -1046.490459827

Apéndice D : Energias Relativistas CI

CHROMIUM

SINGLE ZETA RELATIVISTIC CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

***** STATE SYMMETRY *****

Value of total angular momentum : 12/2

-1046.60201648	-1046.52521890
-1046.52080337	-1046.46775750

Averaged energy over : 4 states : -1046.528949068

***** STATE SYMMETRY *****

Value of total angular momentum : 14/2

-1046.52520868

Averaged energy over : 1 states : -1046.525208688

FULL AVERAGE :

number of microstates : 504

Averaged energy : -1046.480473355144

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

CHROMIUM

SINGLE ZETA NON-RELATIVISTIC LIMIT CI ENERGIES (a.u.)

SCF vectors from : 4s+(1)3d-(4)3d+(1) ; J = 3 ; Single Zeta

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 0/2

-1040.37456859	-1040.37182369
-1040.20963638	-1040.03555977

Averaged energy over : 4 states : -1040.247897113

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 2/2

-1040.38362580	-1040.37456859
-1040.37182369	-1040.36276649
-1040.30088896	-1040.29707701
-1040.21416498	-1040.17403782
-1040.03555977	-1040.03103117
-1039.98974977	

Averaged energy over : 11 states : -1040.230481282

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 4/2

-1040.57333351	-1040.41221312
-1040.38362580	-1040.37456859
-1040.37182369	-1040.36276649
-1040.30088896	-1040.29707701
-1040.29636035	-1040.29520612
-1040.28801981	-1040.24878450
-1040.17403782	-1040.16950922
-1040.03555977	-1039.98974977
-1039.98522117	

Averaged energy over : 17 states : -1040.268161516

Apéndice D : Energías Relativistas CI

CHROMIUM

SINGLE ZETA NON-RELATIVISTIC LIMIT CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 6/2

-1040.58691931	-1040.41221312
-1040.40315592	-1040.38362580
-1040.37182369	-1040.36276649
-1040.30088896	-1040.29707701
-1040.29520612	-1040.29067752
-1040.28801981	-1040.27186417
-1040.24878450	-1040.24425590
-1040.17403782	-1040.13364839
-1039.98974977	

Averaged energy over : 17 states : -1040.297336139

STATE SYMMETRY /

Value of total angular momentum : 8/2

-1040.41221312	-1040.40315592
-1040.37182369	-1040.29707701
-1040.29520612	-1040.28801981
-1040.27789636	-1040.27186417
-1040.26733557	-1040.24878450
-1040.13364839	-1040.12911979

Averaged energy over : 12 states : -1040.283012042

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 10/2

-1040.41221312	-1040.40315592
-1040.33533328	-1040.29707701
-1040.27789636	-1040.27336776
-1040.27186417	-1040.13364839

Averaged energy over : 8 states : -1040.300569506

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

CHROMIUM

SINGLE ZETA NON-RELATIVISTIC LIMIT CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 12/2

-1040.41221312	-1040.33533328
-1040.33080468	-1040.27789636

Averaged energy over : 4 states : -1040.339061864

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 14/2

-1040.33533328

Averaged energy over : 1 states : -1040.335333283

FULL AVERAGE :

number of microstates : 504

Averaged energy : -1040.290577050

Apéndice D : Energias Relativistas CI

MOLYBDENUM

SINGLE ZETA RELATIVISTIC CI ENERGIES (a.u.)

SCF vectors from : 5s+(1)4d-(4)4d+(1) ; J = 3 ; Single Zeta

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 0/2

-4031.44350359	-4031.43843084
-4031.31667640	-4031.18651234

Averaged energy over : 4 states : -4031.346280797

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 2/2

-4031.45002360	-4031.44299662
-4031.43942018	-4031.43159743
-4031.38800149	-4031.38112011
-4031.32134468	-4031.28959441
-4031.18663994	-4031.18209805
-4031.14963361	

Averaged energy over : 11 states : -4031.332951834

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 4/2

-4031.59367305	-4031.47272348
-4031.45099930	-4031.44281590
-4031.43988099	-4031.43101096
-4031.38897517	-4031.38508360
-4031.38196401	-4031.37503182
-4031.37194590	-4031.34688594
-4031.28942961	-4031.28466874
-4031.18685129	-4031.14971705
-4031.14509072	

Averaged energy over : 17 states : -4031.360985153

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

MOLYBDENUM

SINGLE ZETA RELATIVISTIC CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 6/2

-4031.60768019	-4031.47255097
-4031.46330509	-4031.45153808
-4031.44055074	-4031.43291683
-4031.38921330	-4031.38447152
-4031.37762088	-4031.37569699
-4031.37166930	-4031.36366258
-4031.34682972	-4031.34212035
-4031.28914866	-4031.25937664
-4031.14980850	

Averaged energy over : 17 states : -4031.383421201

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 8/2

-4031.47237977	-4031.46300568
-4031.44242576	-4031.38499981
-4031.37962907	-4031.37608346
-4031.36851733	-4031.36277288
-4031.35785229	-4031.34669253
-4031.25939608	-4031.25473806

Averaged energy over : 12 states : -4031.372374399

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 10/2

-4031.47226726	-4031.46295066
-4031.41203697	-4031.38515335
-4031.36841846	-4031.36342939
-4031.35969240	-4031.25942106

Averaged energy over : 8 states : -4031.385421200

Apéndice D : Energias Relativistas CI

MOLYBDENUM

SINGLE ZETA RELATIVISTIC CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 12/2

-4031.47228231 -4031.41178532
-4031.40704353 -4031.36589194

Averaged energy over : 4 states : -4031.414250781

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 14/2

-4031.41140101

Averaged energy over : 1 states : -4031.411401017

number of microstates : 504

Averaged energy : -4031.378033633599.

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

MOLYBDENUM

SINGLE ZETA NON-RELATIVISTIC LIMIT CI ENERGIES (a.u.)

SCF vectors from : 5s+(1)4d-(4)4d+(1) ; J = 3 ; Single Zeta

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 0/2

-3966.65546158	-3966.65281386
-3966.53002826	-3966.40023848

Averaged energy over : 4 states : -3966.559635551

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 2/2

-3966.66230092	-3966.65545482
-3966.65280408	-3966.64596560
-3966.59809517	-3966.59793573
-3966.53477237	-3966.50305601
-3966.40022322	-3966.39546355
-3966.36368225	

Averaged energy over : 11 states : -3966.546341251

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 4/2

-3966.80641027	-3966.68546377
-3966.66228860	-3966.65544165
-3966.65278299	-3966.64594458
-3966.59807094	-3966.59792972
-3966.59322080	-3966.59303597
-3966.58857951	-3966.56049299
-3966.50305919	-3966.49831666
-3966.40019238	-3966.36364132
-3966.35887544	

Averaged energy over : 17 states : -3966.574338050

Apéndice D : Energias Relativistas CI

MOLYBDENUM

SINGLE ZETA NON-RELATIVISTIC LIMIT CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 6/2

-3966.82064259	-3966.68545165
-3966.67596765	-3966.66226888
-3966.65542274	-3966.64591534
-3966.59803495	-3966.59791995
-3966.59305907	-3966.58852838
-3966.58831219	-3966.57765435
-3966.56048771	-3966.55574183
-3966.50306394	-3966.47310650
-3966.36357861	

Averaged energy over : 17 states : -3966.596773908

STATE SYMMETRY /

Value of total angular momentum : 8/2

-3966.68543535	-3966.67594140
-3966.65539913	-3966.59798827
-3966.59304903	-3966.58845866
-3966.58022533	-3966.57763325
-3966.57288392	-3966.56048065
-3966.47307156	-3966.46831803

Averaged energy over : 12 states : -3966.585740386

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 10/2

-3966.68541472	-3966.67590788
-3966.62478723	-3966.59793569
-3966.58020566	-3966.57760744
-3966.57545658	-3966.47302719

Averaged energy over : 8 states : -3966.598792804

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

MOLYBDENUM

SINGLE ZETA NON-RELATIVISTIC LIMIT CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 12/2

-3966.68538960	-3966.62477257
-3966.62002594	-3966.58018152

Averaged energy over : 4 states : -3966.627592412

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 14/2

-3966.62475538

Averaged energy over : 1 states : -3966.624755381

FULL AVERAGE :

number of microstates : 504

Averaged energy : -3966.591393844

Apéndice D : Energías Relativistas CI

CHROMIUM

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC CI ENERGIES (a.u.)

SCF vectors from : 4s+(1)3d-(4)3d+(1) ; J = 3 ; Double Zeta

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 0/2

-1049.50457183	-1049.49101304
-1049.37538804	-1049.25909878

Averaged energy over : 4 states : -1049.407517927

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 2/2

-1049.51596057	-1049.50450153
-1049.49107601	-1049.47959545
-1049.45419873	-1049.45177761
-1049.38783145	-1049.36094633
-1049.25905240	-1049.24657170
-1049.22899456	

Averaged energy over : 11 states : -1049.398227851

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 4/2

-1049.62328009	-1049.53433526
-1049.51600722	-1049.50439650
-1049.49112185	-1049.47947039
-1049.45437724	-1049.45205018
-1049.45000547	-1049.44086183
-1049.42743077	-1049.41330520
-1049.36097334	-1049.34854611
-1049.25895050	-1049.22888031
-1049.21636954	

Averaged energy over : 17 states : -1049.423550699

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

CHROMIUM

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 6/2

-1049.66061082	-1049.53429367
-1049.51601163	-1049.50947897
-1049.50432619	-1049.47949950
-1049.45441833	-1049.45212370
-1049.44957870	-1049.43771443
-1049.43042524	-1049.42721971
-1049.41331849	-1049.40087035
-1049.36100959	-1049.33136957
-1049.22868336	

Averaged energy over : 17 states : -1049.446526608

STATE SYMMETRY /

Value of total angular momentum : 8/2

-1049.53424210	-1049.50935055
-1049.50439495	-1049.45209508
-1049.45025633	-1049.43765503
-1049.43034204	-1049.42703565
-1049.41777006	-1049.41330626
-1049.33127263	-1049.31880058

Averaged energy over : 12 states : -1049.435543443

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 10/2

-1049.53418399	-1049.50921400
-1049.47716408	-1049.45195438
-1049.43758740	-1049.43025203
-1049.42494768	-1049.33114602

Averaged energy over : 8 states : -1049.449556201

Apéndice D : Energías Relativistas CI

CHROMIUM

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 12/2

-1049.53412370	-1049.47714717
-1049.46470822	-1049.43742070

Averaged energy over : 4 states : -1049.478349954

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 14/2

-1049.47711535

Averaged energy over : 1 states : -1049.477115350

FULL AVERAGE :

number of microstates : 504

Averaged energy : -1049.441548873

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

CHROMIUM

DOUBLE ZETA NON-RELATIVISTIC LIMIT CI ENERGIES (a.u.)

SCF vectors from : 4s+(1)3d-(4)3d+(1) ; J = 3 ; Double Zeta

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 0/2

-1043.13226283	-1043.11981872
-1043.00352900	-1042.88626390

Averaged energy over : 4 states : -1043.035468617

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 2/2

-1043.14369229	-1043.13224890
-1043.11979632	-1043.10837760
-1043.08149175	-1043.07985577
-1043.01547300	-1042.98853419
-1042.88623259	-1042.87425635
-1042.85607456	

Averaged energy over : 11 states : -1043.026003034

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 4/2

-1043.25277252	-1043.16210997
-1043.14367144	-1043.13222204
-1043.11974617	-1043.10832230
-1043.08147894	-1043.07981334
-1043.07813504	-1043.06952648
-1043.05596216	-1043.04105991
-1042.98855258	-1042.97661776
-1042.88616889	-1042.85598972
-1042.84400005	

Averaged energy over : 17 states : -1043.051538200

Apéndice D : Energías Relativistas CI

CHROMIUM

DOUBLE ZETA NON-RELATIVISTIC LIMIT CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 6/2

-1043.28860453	-1043.16209085
-1043.14363585	-1043.13823934
-1043.13218422	-1043.10824681
-1043.08145909	-1043.07974943
-1043.07812861	-1043.06618387
-1043.05816621	-1043.05583764
-1043.04106365	-1043.02912070
-1042.98858012	-1042.95878873
-1042.85585927	

Averaged energy over : 17 states : -1043.074466999

STATE SYMMETRY /

Value of total angular momentum : 8/2

-1043.16206464	-1043.13817313
-1043.13213842	-1043.07966386
-1043.07812202	-1043.06535796
-1043.05813448	-1043.05567283
-1043.04618140	-1043.04106832
-1042.95872547	-1042.94676342

Averaged energy over : 12 states : -1043.063505500

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 10/2

-1043.16203071	-1043.13808720
-1043.10504826	-1043.07955656
-1043.06533972	-1043.05809388
-1043.05339099	-1042.95864417

Averaged energy over : 8 states : -1043.077523942

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

CHROMIUM

DOUBLE ZETA NON-RELATIVISTIC LIMIT CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 12/2

-1043.16198828	-1043.10504523
-1043.09310009	-1043.06531686

Averaged energy over : 4 states : -1043.106362618

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 14/2

-1043.10504098

Averaged energy over : 1 states : -1043.105040981

FULL AVERAGE :

number of microstates : 504

Averaged energy : -1043.069502909

Apéndice D : Energías Relativistas CI

MOLYBDENUM

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC CI ENERGIES (a.u.)

SCF vectors from : 5s+(1)4d-(4)4d+(1) ; J = 3 ; Double Zeta

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 0/2

-4044.78412943	-4044.74758131
-4044.66775504	-4044.59290768

Averaged energy over : 4 states : -4044.698093367

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 2/2

-4044.79172345	-4044.78340663
-4044.74924295	-4044.74529202
-4044.73974728	-4044.73485442
-4044.68940804	-4044.66796149
-4044.59308499	-4044.57276547
-4044.56731852	

Averaged energy over : 11 states : -4044.694073210

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 4/2

-4044.84415429	-4044.80640416
-4044.79252718	-4044.78259983
-4044.75055414	-4044.74481056
-4044.73973476	-4044.73789481
-4044.73109269	-4044.71322549
-4044.70856628	-4044.69970519
-4044.66786236	-4044.64619585
-4044.59323735	-4044.56850232
-4044.54688821	

Averaged energy over : 17 states : -4044.710232678

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

MOLYBDENUM

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 6/2

-4044.90915486	-4044.80623417
-4044.79293853	-4044.78247043
-4044.76346747	-4044.74465403
-4044.74083323	-4044.73990174
-4044.72963897	-4044.72093807
-4044.71134631	-4044.70721125
-4044.70078948	-4044.68611201
-4044.66748044	-4044.64597549
-4044.56846332	

Averaged energy over : 17 states : -4044.730447641

STATE SYMMETRY /

Value of total angular momentum : 8/2

-4044.80606035	-4044.78417806
-4044.76285640	-4044.74392855
-4044.73368607	-4044.72556643
-4044.71951554	-4044.70831530
-4044.70210644	-4044.69605952
-4044.64601954	-4044.62438862

Averaged energy over : 12 states : -4044.721056740

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 10/2

-4044.80593539	-4044.76250682
-4044.75556160	-4044.74387426
-4044.72531749	-4044.71907649
-4044.70197438	-4044.64606094

Averaged energy over : 8 states : -4044.732538426

MOLYBDENUM

DOUBLE ZETA RELATIVISTIC CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 12/2

-4044.80592773	-4044.75559355
-4044.73447144	-4044.72282158

Averaged energy over : 4 states : -4044.754703579

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 14/2

-4044.75533086

Averaged energy over : 1 states : -4044.755330862

FULL AVERAGE :

number of microstates : 504

Averaged energy : -4044.725995823

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

MOLYBDENUM

DOUBLE ZETA NON-RELATIVISTIC LIMIT CI ENERGIES (a.u.)

SCF vectors from : 5s+(1)4d-(4)4d+(1) ; J = 3 ; Double Zeta

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 0/2

-3975.38353549	-3975.35236627
-3975.27026516	-3975.19182894

Averaged energy over : 4 states : -3975.299498968

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 2/2

-3975.39045659	-3975.38351555
-3975.35233480	-3975.34545044
-3975.34311682	-3975.33725824
-3975.28932968	-3975.26771671
-3975.19179473	-3975.17269820
-3975.16739925	

Averaged energy over : 11 states : -3975.294642824

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 4/2

-3975.45142974	-3975.40568468
-3975.39043762	-3975.38348026
-3975.35225603	-3975.34535532
-3975.34306220	-3975.33729003
-3975.33424845	-3975.31818958
-3975.30830364	-3975.30501853
-3975.26775928	-3975.24871619
-3975.19172249	-3975.16729980
-3975.14817855	

Averaged energy over : 17 states : -3975.311672497

Apéndice D : Energias Relativistas CI

MOLYBDENUM

DOUBLE ZETA NON-RELATIVISTIC LIMIT CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 6/2

-3975.50862347	-3975.40566981
-3975.39039724	-3975.38343874
-3975.36764961	-3975.34524533
-3975.34298076	-3975.33730976
-3975.33424562	-3975.32102471
-3975.31523004	-3975.30832637
-3975.30483427	-3975.28927143
-3975.26782196	-3975.24567950
-3975.16713923	

Averaged energy over : 17 states : -3975.331463996

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 8/2

-3975.40564885	-3975.38340489
-3975.36753246	-3975.34287307
-3975.33432421	-3975.32479597
-3975.32100549	-3975.30837140
-3975.30458764	-3975.30192469
-3975.24562645	-3975.22654425

Averaged energy over : 12 states : -3975.322219952

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 10/2

-3975.40562081	-3975.36738240
-3975.35580716	-3975.34273999
-3975.32481039	-3975.32099197
-3975.30573514	-3975.24555566

Averaged energy over : 8 states : -3975.333580444

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

MOLYBDENUM

DOUBLE ZETA NON-RELATIVISTIC LIMIT CI ENERGIES (a.u.) (Cont.)

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 12/2

-3975.40558445	-3975.35585609
-3975.33679979	-3975.32481198

Averaged energy over : 4 states : -3975.355763082

STATE SYMMETRY

Value of total angular momentum : 14/2

-3975.35590911

Averaged energy over : 1 states : -3975.355909111

FULL AVERAGE :

number of microstates : 504

Averaged energy : -3975.327084797

Apéndice E : La Interacción Magnética

A.E.1 LA INTERACCIÓN DE BREIT

En los métodos de campo autocohiciente utilizados para abordar el estudio de la estructura electrónica en el esquema relativista, la única interacción que se ha tenido en cuenta ha sido la electrostática. Esta es suficiente en muchos casos, a pesar de que el hamiltoniano así construido no goce de las propiedades de invariancia relativista que la teoría requiere. La utilización de otros términos parece conducir, tal como ya se ha mencionado, a resultados incorrectos, a menos que los mismos sean tratados como términos correctivos, tal como se hace en este trabajo. Sin embargo, algunos autores, (Quiney, 1987), han introducido la interacción de Breit dentro del mismo campo autocohiciente.

La interacción de Coulomb es el término dominante en el desarrollo de la energía bielectrónica en términos de la constante de estructura fina ($1/c$). Breit obtuvo, (Breit, 1929, 1930, 1932) la expresión del siguiente término del desarrollo, que es de segundo orden, en la forma :

$$B(1,2) = -\{ \alpha_1 \cdot \alpha_2 - (\alpha_1 \cdot r_{12}) \cdot (\alpha_2 \cdot r_{12}) / r_{12}^2 \} / 2r_{12} \quad [A.E.1.1]$$

Este es un término correctivo, llamado operador de Breit y que se trata como suma de dos términos :

$$g^M(1,2) = -(\alpha_1 \cdot \alpha_2) / r_{12} \quad [A.E.1.2]$$

llamado término de interacción magnética y :

$$\begin{aligned} g^R(1,2) &= \frac{1}{2} \cdot \{ \alpha_1 \cdot \alpha_2 / r_{12} - (\alpha_1 \cdot r_{12}) \cdot (\alpha_2 \cdot r_{12}) / r_{12}^2 \} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \{ (\alpha_1 \cdot p_1) \cdot (\alpha_2 \cdot p_2) \cdot r_{12} \} \end{aligned} \quad [A.E.1.3]$$

llamado término de retardo.

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

La energía magnética suele ser bastante más importante que la energía de retardo, y, aunque no es más que un término correctivo, parece necesario incluirlo en el cálculo de la estructura fina de los espectros atómicos.

A.E.2 LA INTERACCIÓN MAGNÉTICA

A.E.2.1 LOS BIESPINORES ATÓMICOS

Las funciones de un electrón están constituidas por dos espinores, cada uno de los cuales tiene un valor definido del momento angular total (el mismo ambos espinores) y un valor definido del momento angular orbital (diferentes el del espinor superior del del espinor inferior) :

$$\Psi_{n'jm} = 1/r \cdot \begin{bmatrix} P_{nlj}(r) \cdot \Gamma_{l'm}(0, \phi) \\ i \cdot Q_{n'l'j}(r) \cdot \Gamma_{l'jm}(0, \phi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle r | n'ljm, \beta=+1 \rangle \\ \langle r | n'l'jm, \beta'=-1 \rangle \end{bmatrix}$$

[A.E.2.1.1]

La dependencia angular de los espinores se obtiene a partir de los armónicos esféricos y de las funciones de spin ψ^σ :

$$\Gamma_{l'm}(0, \phi) = \sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} C(l, \frac{1}{2}, j; m-\sigma, \sigma, m) \cdot Y_{l, m-\sigma}(0, \phi) \cdot \psi^\sigma$$

[A.E.2.1.2]

siendo $C(j_1, j_2, j_3; m_1, m_2, m_3)$ los coeficientes de Clebsch-Gordan, que expresan el acoplamiento de los momentos angulares orbital (j_1) y de spin (j_2) para construir el momento angular total (j_3). La función radial de un espinor superior se indica con el símbolo P , mientras que la de uno inferior se indica con el símbolo Q .

Apéndice E : La Interacción Magnética

Los espinores (la función angular) satisfacen las ecuaciones :

$$J^2 \cdot \Gamma_{ljm}(\theta, \phi) = j(j+1) \cdot \Gamma_{ljm}(\theta, \phi)$$

$$L^2 \cdot \Gamma_{ljm}(\theta, \phi) = l(l+1) \cdot \Gamma_{ljm}(\theta, \phi)$$

[A.E.2.1.3]

$$S^2 \cdot \Gamma_{ljm}(\theta, \phi) = (3/4) \cdot \Gamma_{ljm}(\theta, \phi)$$

$$J_z \cdot \Gamma_{ljm}(\theta, \phi) = m \cdot \Gamma_{ljm}(\theta, \phi)$$

La relación entre el momento angular total y el momento angular orbital se expresa por la relación entre los números cuánticos j y l :

$$j = l + a \cdot \beta / 2$$

[A.E.2.1.4]

con $\beta = +1$ para un espinor superior y con $\beta = -1$ para un espinor inferior. El parámetro a está referido al tipo de acoplamiento :

$$a = +1 \text{ si } j = l + \frac{1}{2}; a = -1 \text{ si } j = l - \frac{1}{2}$$

[A.E.2.1.5]

A.E.2.2 ELEMENTOS DE MATRIZ DE LA INTERACCIÓN MAGNÉTICA

El cálculo de la contribución magnética a la energía, hace necesaria la evaluación de los elementos de matriz entre espinores atómicos :

$$\langle l_A, j_A, m_A(1); l_B, j_B, m_B(2) | g^M | l_C, j_C, m_C(1); l_D, j_D, m_D(2) \rangle$$

[A.E.2.2.1]

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

del operador :

$$g^M(1,2) = -\{ \alpha_1 \cdot \alpha_2 \} / r_{12} = \\ = - \sum_k (r_{<}^k / r_{>}^{k+1}) \cdot (\alpha_1 \cdot \alpha_2) \cdot (C_1^k \cdot C_2^k) \quad [A.E.2.2.2]$$

La última expresión se ha obtenido utilizando el desarrollo de la interacción de Coulomb. Los armónicos esféricos normalizados según el criterio :

$$C_q^k(\theta, \phi) = [4\pi/(2k+1)]^{1/2} \cdot Y_{kq}(\theta, \phi) \quad [A.E.2.2.3]$$

constituyen las componentes del operador tensorial de rango k.

Los dos productos escalares pueden reagruparse del siguiente modo :

$$-(\alpha_1 \cdot \alpha_2) \cdot (C_1^k \cdot C_2^k) = (-\sum_{m1} (-1)^{m1} \{ \alpha_{m1}(1) \cdot \alpha_{-m1}(2) \}) \times \\ \times (-\sum_{m2} (-1)^{m2} \{ C_{m2}^k(1) \cdot C_{-m2}^k(2) \}) = \\ -\sum_{m1, m2} (-1)^{m1+m2} \cdot (C_{m2}^k \cdot \alpha_{m1}(1)) \{ C_{-m2}^k \cdot \alpha_{-m1}(2) \} = \\ = -\sum_{m1, m2, m3, m4, L, Q} (-1)^{Q+L+k} \cdot C(k, 1, L; m2, m1, Q) \cdot C(k, 1, L; m3, m4, -Q) \times \\ \times \{ C_{m2}^k \cdot \alpha_{m1}(1) \} \{ C_{m3}^k \cdot \alpha_{m4}(2) \} = \\ = \sum_L (-1)^{L+k} \cdot \sum_Q (-1)^Q \cdot (\alpha \cdot C^k)^L_Q(1) \cdot (\alpha \cdot C^k)^L_{-Q}(2) = \\ = (-1)^{L+k} \cdot [\alpha \cdot C^k]^L(1) \cdot [\alpha \cdot C^k]^L(2) \quad [A.E.2.2.4]$$

Apéndice E : La Interacción Magnética

quedando expresados en términos de $[\alpha \cdot C^k]^L$, producto tensorial de rango L de α (tensor de rango 1) con C^k (tensor de rango k).

Al reagrupar los productos escalares es necesario considerar el orden en que se escriben los operadores C y α . Aunque este producto es commutativo, y que los dos operadores actúan sobre funciones de espacios diferentes, escribimos el producto de manera que a la izquierda aparezca el operador que actúa sobre las variables de espacio y a la derecha el que actúa sobre las variables de spin, recordando de esta manera la forma en que se construyen los espinores y que aparece implícita en los coeficientes de Clebsch-Gordan. Si no se hace así, pueden surgir confusiones en las fases que afectan a los diferentes coeficientes y símbolos que aparecen en estos desarrollos, produciendo resultados incorrectos.

Así pues :

$$\begin{aligned} & \langle l_A, j_A, m_A(1); l_B, j_B, m_B(2) | g^M | l_C, j_C, m_C(1); l_D, j_D, m_D(2) \rangle = \\ & = \sum_{L, k} (-1)^{L+k} \cdot \langle l_A, j_A, m_A | [\alpha \cdot C^k]^L | l_C, j_C, m_C \rangle \times \\ & \quad \times \langle l_B, j_B, m_B | [\alpha \cdot C^k]^L | l_D, j_D, m_D \rangle \times R^k_{ABCD} \quad [A.E.2.2.5] \end{aligned}$$

estando definida la integral radial R como :

$$\begin{aligned} R^k_{ABCD} = & \iint \{ \langle n_A, l_A, j_A, m_A, \beta_A | r_1 \rangle \cdot \langle n_B, l_B, j_B, m_B, \beta_B | r_2 \rangle \times \\ & \times (r_{<}^k / r_{>}^{k+1}) \cdot \langle r_1 | n_C, l_C, j_C, m_C, \beta_C \rangle \cdot \langle r_2 | n_D, l_D, j_D, m_D, \beta_D \rangle \cdot dv \end{aligned}$$

[A.E.2.2.6]

y el teorema de Wigner-Eckart permite escribir el elemento de matriz en la forma :

$$\begin{aligned} & \langle l_A, j_A, m_A(1); l_B, j_B, m_B(2) | g^M | l_C, j_C, m_C(1); l_D, j_D, m_D(2) \rangle = \\ & = \sum_{L, k, M_L} (-1)^{L+k+M_L} \times (-1)^{j_A - m_A} W3j(A, C; L, M_L) \cdot \langle l_A, j_A | \{\alpha, c\}^L | l_C, j_C \rangle \times \\ & \quad \times (-1)^{j_B - m_B} W3j(B, D; L, -M_L) \cdot \langle l_B, j_B | \{\alpha, c\}^L | l_D, j_D \rangle \times R_{ABCD}^k \quad [A.E.2.2.7] \end{aligned}$$

siendo $W3j$ el simbolo 3j de Wigner :

$$W3j(A, C; L, M_L) = \begin{pmatrix} j_A & L & j_C \\ -m_A & M_L & m_C \end{pmatrix} \quad [A.E.2.2.8]$$

y $\langle l, j | \{\alpha, c\}^L | l', j' \rangle$ el elemento de matriz reducido, que puede evaluarse según la ecuación :

$$\begin{aligned} & \langle \Gamma, j_1, j_2, j | \{\alpha, c\}^k | \Gamma', j'_1, j'_2, j' \rangle = \\ & = [(2j+1) \cdot (2j'+1) \cdot (2k+1)]^{\frac{1}{2}} \cdot \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j'_1 & k_1 \\ j_2 & j'_2 & k_2 \\ j & j' & k \end{array} \right\} \times \\ & \quad \times \sum_{\Gamma''} \langle \Gamma, j_1 | c^{k_1} | \Gamma'', j'_1 \rangle \cdot \langle \Gamma'', j_2 | \alpha^{k_2} | \Gamma', j'_2 \rangle \quad [A.E.2.2.9] \end{aligned}$$

siendo k_1 y $k_2 = 1$ los rangos de los operadores tensoriales c y α , respectivamente, y :

$$\langle \frac{1}{2} | \alpha | \frac{1}{2} \rangle = \sqrt{6} \quad [A.E.2.2.10]$$

Apéndice E : La Interacción Magnética

Después de transformar y reordenar el segundo elemento de matriz reducido se obtiene para el elemento de matriz :

$$\sum_{k,L} (-1)^{L+k} \cdot R_{ABCD}^k \cdot \langle A | [\alpha \cdot C]^L | C \rangle \cdot \langle B | [\alpha \cdot C]^L | D \rangle =$$

$$-2 \sum_{k,L,\beta,\beta'} R_{ABCD}^k \times (-1)^j_A m_A \cdot (2j_C+1)^{\frac{1}{2}} \cdot W3j(A,C;L,M_L) \cdot g_{\beta}(A,C;L) \times$$

$$\times (-1)^j_D m_D \cdot (2j_B+1)^{\frac{1}{2}} \cdot W3j(D,B;L,M_L) \cdot g_{\beta'}(D,B;L) \quad [A.E.2.2.11]$$

Se definen las constantes $g_{\beta}(A,C;L)$ según :

$$g_{\beta}(A,C;L) = (3(2j_A+1)(2L+1))^{\frac{1}{2}} \cdot \langle l_A | c^k | l_C \rangle \cdot \begin{Bmatrix} l_A & l_C & k \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ j_A & j_C & L \end{Bmatrix}$$

[A.E.2.2.12]

con los elementos de matriz reducidos :

$$\langle l_A | c^k | l_C \rangle = (-1)^{l_A} \cdot (2l_A+1)^{\frac{1}{2}} \cdot (2l_C+1)) \cdot \begin{pmatrix} l_A & k & l_C \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

y con las condiciones :

$$l_A + l_C + k = \text{par}; l_A = j_A - \frac{1}{2} \cdot a_A \cdot \beta; l_C = j_C + \frac{1}{2} \cdot a_C \cdot \beta \quad [A.E.2.2.13]$$

Las constantes $g_{\beta}(A,C;L)$ aquí definidas se relacionan con las definidas por I.P. Grant (Grant, 1961, 1965, 1970) según :

$$g_{\beta}(A,C;L) = g_{\beta}(j_A a_A, j_C a_C; L) = e^k \cdot g_{-\beta}(j_A a_A, j_C a_C; L) \quad [A.E.2.2.14]$$

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Como el operador α es de tipo "impar" que acopla el espinor superior con el espinor inferior, la integral R^k_{ABCD} debe calcularse en la anterior expresión teniendo en cuenta que :

$$\beta_A = -\beta_C = \beta \quad y \quad -\beta_B = \beta_D = \beta' \quad [A.E.2.2.15]$$

El elemento de matriz queda finalmente en la forma :

$$\begin{aligned} & \langle l_A, j_A, m_A(1); l_B, j_B, m_B(2) | g^M | l_C, j_C, m_C(1); l_D, j_D, m_D(2) \rangle = \\ & -2 \cdot \sum_{k,L,\beta,\beta'} \left[\int \int \{ \langle n_A, l_A, j_A, m_A, \beta | r_1 \rangle \cdot \langle n_B, l_B, j_B, m_B, -\beta' | r_2 \rangle \times \right. \\ & \times (r_{<}^k / r_{>}^{k+1}) \cdot \langle r_1 | n_C, l_C, j_C, m_C, -\beta \rangle \cdot \langle r_2 | n_D, l_D, j_D, m_D, \beta' \rangle \cdot dV] \times \\ & \times (-1)^{j_A - m_A} \cdot (2j_C + 1)^{\frac{1}{2}} \cdot W3j(A, C; L, M_L) \cdot g_{\beta}^k(A, C; L) \times \\ & \times (-1)^{j_D - m_D} \cdot (2j_B + 1)^{\frac{1}{2}} \cdot W3j(D, B; L, M_L) \cdot g_{\beta'}^k(D, B; L) \quad [A.E.2.2.16] \end{aligned}$$

Al efectuar el cálculo de la integral radial debe tenerse en cuenta la fase compleja que afecta a la función radial Q del espinor inferior, de modo que, según los valores de β y β' la integral es :

β	β'	$R^k(A, \beta, B, -\beta', C, -\beta, D, \beta')$
---------	----------	---

+1	+1	$+1 \cdot \int \int P_A \cdot Q_C(1) \cdot (r_{<}^k / r_{>}^{k+1}) \cdot Q_B \cdot P_D(2) \cdot dV$
+1	-1	$-1 \cdot \int \int P_A \cdot Q_C(1) \cdot (r_{<}^k / r_{>}^{k+1}) \cdot P_B \cdot Q_D(2) \cdot dV$

Apéndice E : La Interacción Magnética

$\beta \quad \beta'$

$$R^k(A, \beta, B, -\beta', C, -\beta, D, \beta')$$

-1 +1

$$-1 \cdot \int \int Q_A \cdot P_C(1) \cdot (r_<^k / r_>^{k+1}) \cdot Q_B \cdot P_D(2) \cdot dV$$

-1 -1

$$+1 \cdot \int \int Q_A \cdot P_C(1) \cdot (r_<^k / r_>^{k+1}) \cdot P_B \cdot Q_D(2) \cdot dV$$

El factor ± 1 que afecta a la integral radial expresada en términos de P y Q puede expresarse en la forma :

$$\text{factor} = (1)^{(\beta - \beta')/2}$$

[A.E.2.2.17]

B I B L I O G R A F í A G E N E R A L :
R E F E R E N C I A S D E L T E X T O

13. BIBLIOGRAFÍA 1.980 - 1.990

La literatura referida a la teoría relativista de átomos y moléculas es sumamente extensa, tal como puede comprobarse en una bibliografía exhaustiva del periodo 1.916-1.985 publicada por Pyykkö y que contiene, además de la gran cantidad de información contenida en las tablas, 3119 referencias a artículos y obras publicados (Pyykkö, 1986).

Por consiguiente, se ha hecho una selección temporal y temática de la misma, atendiendo a las distintas normas que se comentan a continuación.

Con un criterio de actualidad, aplicado al interés en conocer los trabajos publicados más recientemente, hemos restringido la elaboración de la bibliografía al periodo 1.980-1.990.

Con un criterio de especificación, nos hemos referido exclusivamente a la teoría relativista de átomos, prescindiendo de la teoría relativista de moléculas. Asimismo, esta bibliografía no contiene referencias sistemáticas a los siguientes conceptos :

- Efectos de Electrodinámica Cuántica .
- Métodos de cálculo de densidad local.
- Modelo de Thomas-Fermi.
- Métodos de potencial efectivo.
- Métodos de perturbaciones.

- Métodos de desarrollo en potencias ($1/Z$) o similares para átomos polielectrónicos.
- Procesos Auger y de autoionización.
- Métodos y procesos de dispersión (scattering).
- Colisiones átomo-partícula.
- Estructura hiperfina.

Por supuesto, hay algunas excepciones a estas exclusiones, justificadas por la relación del contenido de los artículos con alguno de los aspectos de interés de nuestro trabajo.

Los conceptos que nos han servido para la selección de los artículos son :

- Ecuación de Dirac : aproximación algebraica. Bases relativistas. Límite no-relativista.
- Teorema del virial relativista.
- Simetría. Grupos Dobles.
- Niveles de energía, estructura fina y transiciones electrónicas. Correcciones relativistas.
- SCF Relativista : métodos y cálculos.
- Interacción de Configuraciones Relativista : métodos y cálculos. Correlación.
- Multiconfiguracional Relativista : métodos y cálculos.

13.1 CLASIFICACIÓN BIBLIOGRÁFICA

A fin de hacer más manejable la bibliografía, las referencias se han clasificado en secciones atendiendo a los conceptos dados anteriormente. Algunas de las referencias contienen dos o más conceptos y por ello aparecen en diferentes secciones.

En total hay once secciones cuyos contenidos respectivos están reflejados en los mismos títulos :

Sección : Simetría

Sección : Ecuación de Dirac, Virial y Aproximación Algebraica

Sección : Límite No-Relativista

Sección : Método Variacional

Sección : Bases Relativistas

Sección : Efectos y Correcciones Relativistas

Sección : Niveles de Energía Atómicos, Transiciones y Estructura Fina

Sección : SCF Relativista

Sección : Correlación y CI Relativista

Sección : MC-SCF Relativista

Sección : Química Cuántica Relativista y Estado de los Cálculos

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Para cada referencia se da el nombre del primer autor y el año de publicación, seguido de una letra cuando hay varias referencias del mismo año.

SECCIONES :

SIMETRÍA

REFERENCIA	REFERENCIA
Aerts, P.J.C. 1984	Caride, A.O. 1985
Couture, L. 1982	Damhus, T. 1984
Dyall, K.G. 1986	Hurley, A.C. 1983
Linhares, C.A. 1985	Pursey, D.L. 1984
Pyykkö, P. 1983	Sukumar, C.V. 1985

ECUACIÓN DE DIRAC, VIRIAL Y APROXIMACIÓN ALGEBRAICA

REFERENCIA	REFERENCIA
Brack, M. 1983	Caffo, M. 1982
Datta, S.N. 1984a	de Groot, E.H. 1982
Drake, G.W.F. 1981	Du, M.L. 1989
Dyall, K.G. 1984a,b	Frescura, F.A.M. 1981
Gazdy, B. 1984	Goldman, S.P. 1987
Hegarty, D. 1987	Kalf, H. 1981
Laaksonen, L. 1988	Marc, G. 1985
Mark, F. 1982	Moore, R.A. 1981
Mukoyama, T. 1987	Quiney, H.M. 1985, 1987a,b
Quiney, H.M. 1988, 1989	Sucher, J. 1980, 1983, 1984
Sucher, J. 1985a,b	Wood, J. 1985

LÍMITE NO-RELATIVISTA

REFERENCIA	REFERENCIA
Anchiskin, D.V. 1980	Bohm, A. 1985
Cirincione, R.J. 1981	Durand, Ph. 1986
Gesztesy, F. 1982	Grelland, H.H. 1984
Horwitz, L.P. 1981	Kutzelnigg, W. 1989b
March, N.H. 1988	Morrison, J.D. 1980
Yamada, O. 1983	Yang, K.-H. 1982

MÉTODO VARIACIONAL

REFERENCIA

Almlöf, J. 1984
 Datta, S.N. 1984b
 Gazdy, B. 1983
 Goldman, S.P. 1987, 1988a,b
 Kagawa, T. 1983
 Mark, F. 1980a
 Talman, J.D. 1986

REFERENCIA

Buenker, R.J. 1984
 Franklin, J. 1985a,b
 Goldman, S.P. 1984, 1985a,b
 Grant, I.P. 1982, 1986a
 Kutzelnigg, W. 1984
 Stanton, R.E. 1984
 Wallmeier, H. 1981, 1983

BASES RELATIVISTAS

REFERENCIA

Aerts, P.J.C. 1985a,b
 Esser, M. 1984b
 Ishikawa, Y. 1984
 Knappe, P. 1990
 Laaksonen, L. 1988
 Mally, G. 1984
 Matsuoka, O. 1985, 1987, 1989
 Schwarz, W.H.E. 1982a
 Solliec, F. 1982
 Wilson, S. 1987

REFERENCIA

Drake, G.W.F. 1981
 Goldman, S.P. 1986
 Ishikawa, Y. 1985a,b,d, 1987
 Kutzelnigg, W. 1984
 Lee, Y.S. 1986a, 1989
 Mark, F. 1980a,b, 1985, 1986
 Okada, S. 1989
 Sepp, W.D. 1985, 1987
 Vanquickenborne, L.G. 1987

EFFECTOS Y CORRECCIONES RELATIVISTAS

REFERENCIA

Almlöf, J. 1984
 Aspromallis, G. 1984
 Braun, M.A. 1981
 Brown, G.E. 1987
 Chen, M.H. 1982a,b, 1985, 1989b
 Chung, K.T. 1984a, 1985
 Desclaux, J.P. 1983c, 1985
 Dmitriev, Yu.Yu. 1984
 Drachman, R.J. 1985
 Farazdel, A. 1985, 1986
 Fraga, S. 1987, 1989
 Friar, J.L. 1984
 Froese-Fischer, C. 1984, 1985
 Gesztesy, F. 1983, 1984a,b
 Godefroid, M. 1984
 Hata, J. 1983b
 Heully, J.L. 1986a,b
 Hui-Yun, P. 1989
 Ionova, G.V. 1984
 Karwowski, J. 1985

REFERENCIA

Anno, T. 1986, 1987, 1989
 Beck, D.R. 1988, 1990
 Brooks, M.S.S. 1983
 Buenker, R.J. 1988
 Christiansen, P.A. 1985a,b
 Cook, J.P.D. 1984
 Detrich, 1983
 Dmitrieva, I.K. 1982, 1983
 Ermler, W.C. 1981
 Fischbach, E. 1981
 Freeman, B.S. 1981
 Froese-Fischer, C. 1983a,b
 Froese-Fischer, C. 1987, 1989
 Glass, R. 1983, 1987
 Grant, I.P. 1980a, 1983a,b
 Hess, B.A. 1984
 Huang, K.-N. 1982
 Indelicato, P. 1987b
 Karwowski, J. 1980, 1981a
 Ketley, I.J. 1983a,b

EFFECTOS Y CORRECCIONES RELATIVISTAS (Cont.)

REFERENCIA

-
- Kutzelnigg, W. 1987, 1988
 Langhoff, S.R. 1986
 Lisina, T.G. 1983
 McKelvey, D.R. 1983
 Migdalek, J. 1982c, 1984b
 Mor, P. 1986
 Nowak, W. 1983
 Proc. Adriatico, R.C. 1987
 Roothaan, C.C.J. 1989
 Safranova, U.I. 1981, 1982, 1983
 Snijders, J.G. 1980, 1982
 Szulkin, M. 1981
 Ziegler, T. 1981

REFERENCIA

-
- Kutzelnigg, W. 1989a,b
 Lindgren, I. 1982a
 Mally, G. 1983a
 McLean, A.D. 1982
 Mittleman, M.H. 1981
 Moore, E.A. 1980
 Olsson, M.G. 1983
 Pyykkö, P. 1981a,b, 1988
 Rutkowski, A. 1986a,b,c
 Savin, A. 1983
 Spitsyn, V.I. 1984
 Yan, C. 1983

NIVELES DE ENERGIA ATOMICOS, TRANSICIONES Y ESTRUCTURA FINA

REFERENCIA

-
- Aksela, H. 1984
 Bauschlicher Jr., C.W. 1989
 Bley, U. 1989
 Chang, T.N. 1988, 1989b
 Cheng, K.T. 1984
 Cogordan, J.A. 1985a,b
 Das, B.P. 1984
 Desclaux, J.P. 1983a,b
 Driker, M.N. 1982
 Ellis, D.G. 1983
 Fawcett, B.C. 1984a,b
 Fawcett, B.C. 1987a,b
 Ginibre, A. 1989a,b
 Gould, H. 1987
 Grave de Peralta, L. 1986
 Hata, J. 1983a,c, 1985
 Hill, S.H. 1984
 Jackiw, R. 1986
 Key, R.J. 1981
 Lawen, M. 1985
 Low, J.J. 1986a,b
 Marconi, U.M.B. 1981
 Merkleis, G.V. 1980, 1981
 Osabede, F. 1987
 Rashid, K. 1980
 Safinya, K.A. 1984
 Sen, K.D. 1989
 Stamp, M.F. 1985
 Vajed-Samii, M. 1981
 Veseth, L. 1981, 1985, 1988

REFERENCIA

-
- Band, I.M. 1986b
 Berry, H.G. 1980
 Braun, 1981, 1984
 Chen, M.H. 1989a
 Chung, K.T. 1984b,c
 Cooper, D.L. 1984, 1985
 Desclaux, J.P. 1980b, 1981
 Detrich, J. 1982
 Dzuba, V.A. 1983, 1987
 Fawcett, B.C. 1983a,b
 Fawcett, B.C. 1986a,b,c,d
 Frye, D. 1984b
 Godefroid, M. 1984
 Grant, I.P. 1984a,b, 1985
 Gurchumeliya, A.D. 1983, 1985
 Herbst, J.F. 1981, 1982, 1984
 Ishikawa, Y. 1985c
 Johnson, W.R. 1987
 Koga, N. 1986
 Lindgren, I. 1982b
 Luc-Koenig, E. 1980
 Martin, R.L. 1981
 Migdalek, J. 1982a,b, 1985
 Pyper, 1981b,c, 1982, 1983
 Rose, S.J. 1980
 Selvaraj, V. 1984
 Snyder, R. 1980
 Tisenko, Yu. A. 1989a,b
 Varade, A. 1985
 Zapryagaev, S.A. 1980

SCF RELATIVISTA

REFERENCIA

- Aerts, P.J.C. 1984
 Baeck, K.K. 1988
 Barthelat, J.C. 1980
 Brockmann, R. 1988
 Cowan, R.D. 1985
 Deslattes, R.D. 1982
 Goldman, S.P. 1986, 1988a,b
 Hess, B.A. 1986a,b, 1987
 Kagawa, T. 1985
 Karwowski, J. 1981b
 Kotochigova, S.A. 1984, 1985
 Kotochigova, S.A. 1987
 Lee Y.S. 1986b, 1989
 Mally, G. 1984
 Matsuoka, O. 1982
 Migdalek, J. 1982d,e, 1987b
 Muether, H. 1988, 1989
 Perger, W.F. 1987
 Salvat, F. 1987
 Schwarz, W.H.E. 1982b
 Shestakov, A.F. 1984
 Tupitsyn, I.I. 1987
 Zilitis, V.A. 1985

REFERENCIA

- Aerts, P.J.C. 1985a,b
 Band, I.M. 1986a
 Bogdanovich, P.O. 1982
 Chen, M.H. 1989c
 Datta, S.N. 1980
 Froese-Fischer, C. 1986
 Grant, I.P. 1983c,d, 1984a,b
 Ishikawa, Y. 1983
 Kalf, H. 1981
 Kobus, J. 1987
 Kotochigova, S.A. 1986a,b
 Kulikova, T.Yu. 1982
 Lindroth, E. 1987a,b,c
 Mark, F. 1980b
 Mayol, R. 1984
 Mu, X. 1986, 1988
 Perera, J.S.H.Q. 1982
 Rosicky, F. 1982a,b
 Sampson, D. 1989
 Sepp, W.D. 1985, 1987
 Strömberg, D. 1989
 Wallmeier, H. 1984
 Zschornack, G. 1986

CORRELACIÓN Y CI RELATIVISTA

REFERENCIA

- Aerts, P.J.C. 1984
 Aspromallis, G. 1984
 Bauschlicher, C.W. 1986
 Chang, T.N. 1988, 1989a,b
 Chen, M.H. 1980, 1985, 1989b
 Esser, M. 1984a,b
 Glass, R. 1987
 Jankowski, K. 1989
 Lisina, T.G. 1983
 Marketos, P. 1990
 Migdalek, J. 1988, 1990
 Nowak, W. 1983
 Raghavachari, K. 1989
 Savin, A. 1983
 Zhao, Z. 1985

REFERENCIA

- Aerts, P.J.C. 1985a,b
 Bauschlicher Jr., C.W. 1982
 Buenker, R.J. 1988
 Chapman, D.A. 1988
 Dunlap, B.I. 1989
 Fraga, S. 1987, 1989
 Huang, K.-N. 1982
 Johnson, W.R. 1986
 Mannervik, S. 1986
 Migdalek, J. 1984a, 1987a,d
 Nicolaides, C. 1986
 Pal'chikov, V.G. 1985
 Safronova, U.I. 1982
 Weiss, A.W. 1982

MC-SCF RELATIVISTA

REFERENCIA

Aerts, P.J.C. 1984
Beatham, N. 1980
Cooper, D.L. 1985
Froese-Fischer, C. 1983a,b, 1984
Froese-Fischer, C. 1987, 1989
Gorceix, O. 1987
Hata, J. 1981, 1982, 1983b
Kagawa, T. 1980
Migdalek, J. 1987c,d, 1989, 1990
Rose, S.J. 1985
Styszynski, J. 1988
Verhey, T.R. 1987

REFERENCIA

Aerts, P.J.C. 1985a,b
Bruneau, J. 1983
Cowan, R.D. 1985
Froese-Fischer, C. 1985, 1986
Frye, D. 1984a
Grant, I.P. 1980b
Indelicato, P. 1987a,b
McKenzie, B.J. 1980
Pyper, N.C. 1981a, 1983
Sasaki, K. 1982
Trusov, V.F. 1984
Zhao, Y. 1988

OBRAS GENERALES DE QUÍMICA CUÁNTICA RELATIVISTA

REFERENCIA

Balasubramanian, K. 1987
Fricke, B. 1984
Malli, G. 1982
Romanovskaya, T.B. 1986

REFERENCIA

Desclaux, J.P. 1980a,c
Grant, I.P. 1986b, 1988
Pyykkö, P. 1986

Aerts, P.J.C. (1984). Chem. Phys. Lett., 104, 28.
Use of molecular symmetry in Hartree-Fock-Dirac SCF calculations

Aerts, P.J.C. and Nieuwpoort, W.C. (1985a). Chem. Phys. Lett., 113(2), 165-72.

On the use of Gaussian basis sets to solve the Hartree-Fock-Dirac equation. I. Application to one-electron atomic systems

Aerts, P. J. C.; Nieuwpoort, W. C. (1985b). Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp., 19 (Proc. Int. Symp. At., Mol. Solid-State Theory, Scattering Probl., Many Body Phenom., Comput. Quantum Chem., 1985,), 267-77.

On the use of Gaussian basis sets to solve the Hartree-Fock-Dirac equation. II. Application to many-electron atomic and molecular systems

Aksela, H., Aksela, S. and Patana H. (1984). Phys. Rev. A, 30, 858.

Auger energies of free atoms : Comparison between experiment and relativistic theory

Almlöf, J., Faegri, Jr., K. and Grelland, H.H. (1984). J. Chem. Phys. Lett., 114, 53.

A variational approach to relativistic effects in LCAO calculations

Anchiskin, D.V. (1980). Ukr. Fiz. Zh., 25, 1452.

On the problem of non-relativistic approximations to the Dirac equation

Anno, T., Teruya, H. (1986). J. Chem. Phys., 84, 6895.

Anno, T., Teruya, H. (1987). J. Chem. Phys., 87, 4641.

Anno, T., Teruya, H. (1989). J. Chem. Phys., 91(8), 4738.
Relativistic effect on total energies for determination of correlation energies of atoms from their experimental total energies

Aspromallis, G., Komninos, Y. and Nicolaides, C.A. (1984). J. Phys. B, 17, L151.

Electron correlation and relativistic effects on the energies and widths of doubly excited states of He

Baeck, Kyoung Koo; Lee, Yoon Sup (1988). Chem. Phys. Lett., 147(4), 367-72.

All-electron relativistic SCF calculations for atomic boron and methylidyne (CH)

Balasubramanian, K., Pitzer, K.S. (1987). Adv. Chem. Phys., 67, 287.

Relativistic quantum chemistry

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

- Band, I. M.; Trzhaskovskaya, M. B. (1986a). At. Data Nucl. Data Tables, 35(1), 1-13.
Electron-wave-function expansion amplitudes near the origin calculated in the Dirac-Fock-Slater and Dirac-Fock potentials
- Band, I. M.; Listengarten, M. A.; Trzhaskovskaya, M. B. (1986b). Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz., 50(7), 1290-5.
X-ray transitions in relativistic Hartree-Fock-Dirac atoms
- Barthelat, J.C., Péliissier, M. and Durand, Ph. (1980). Phys. Rev. A, 21, 1773.
Analytical relativistic self-consistent-field calculations for atoms
- Bauschlicher Jr., C.W., Walch, S.P. and Patridge, H. (1982). J. Chem. Phys., 76, 1033.
On correlation in the first transition metal atoms
- Bauschlicher, C.W., Langhoff, S.R., Taylor, P.R., Patridge, H. (1986). Chem. Phys. Lett., 126, 436.
- Bauschlicher Jr., C.W., Langhoff, S.R., Taylor, (1989). Chem. Phys. Lett., 158(3-4), 245.
On the electron affinities on the Ca, Sc, Ti and Y atoms
- Beatham, N. et al. (1980) Phys. Scr. (Sweden), 21, 423.
Spectroscopic studies with a multiconfiguration Dirack-Fock program
- Beck, Donald R. (1988). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 37(6), 1847-57.
Relativistic and many-body effects in first-row transition-metal negative ions: three zinc(1-) bound states
- Beck, Donald R.; Cai, Ziyong (1990). Phys. Rev. A, 41(1), 301-11.
Relativistic many-body methodology of electric dipole oscillator strengths with application to thallium(1+) 6s₂.fwdarw. 6s6p
- Berry H.G. et al. (1980). Phys. Rev. A, 22, 998.
Wavelengths and fine structure of 2s-2p transitions in two- and three-electron atoms
- Bley, U., Koch, M., Temps, F., Davies, P.B. and Davis, I.H. (1989). J. Chem. Phys., 90(2), 628.
Measurement of the $^2D_{5/2} - ^2D_{3/2}$ fine structure interval in metastable nitrogen atoms at 1.15 mm by laser magnetic resonance

Bogdanovich, P.O. (1982).
Program for Numerical Solution of the Dirac-Hartree-Fock
Equations (in Russian)
Inst. Phys., Acad. Sci. Lith. SSR, Vilnius

Bohm, A.; Loewe, M. E.; Magnollay, P. (1985). Phys. Rev. D,
32(3), 791-9.
Quantum relativistic oscillator. II. Nonrelativistic limit
and phenomenological justification

Brack, M. (1983). Phys. Rev. D, 27, 1950.
Virial theorems for relativistic spin-1/2 and spin-0
particles

Braun, M.A. and Shirokov, A.V. (1981). Izv. Akad. Nauk
(USSR), Ser. Fiz., 45, 2293.
On the relativistic corrections to atomic energy levels

Braun, M.A. (1984).
Energy level shifts and transition probabilities in a
relativistic atom
Teor. Mat. Fiz., Vol. 59, 388-399

Brockmann, R. (1988). Int. Workshop Gross Prop. Nucl.
Nucl. Excitations, 16, 6-9.
Dirac-Brueckner-Hartree-Fock approach for finite nuclei and
applications

Brooks, M.S.S. (1983). J. Phys. F., 13, 103.
Relativistic corrections to the atomic volumes of the
actinide metals

Brown, G. E. (1987). Phys. Scr., 36(1), 71-6.
The relativistic atomic many-body problem

Bruneau, J. (1983). J. Phys. B, 16, 4135.
MCDF calculation of argon Auger process

Buenker, R.J., Chandra, P. and Hess, B.A. (1984). Chem.
Phys., 84, 1.
Matrix representation of the relativistic kinetic energy
operator: Two-component variational procedure for the
treatment of many-electron atoms and molecules

Buenker, Robert J.; Chandra, Prabhull (1988). Pure Appl.
Chem., 60(2), 167-73.
Application of configuration interaction for the study
of relativistic effects in atoms and molecules

Caffo, M. and Remiddi, E. (1982). Helv. Phys. Acta, 55, 339.
Evaluation of transition amplitudes between Dirac spinors

Caride, A.O. and Zanette, S.I. (1985). Mol. Phys., 56, 79.
Double groups of point groups

Chang, T.N. and Bryan, E.T. (1988). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 38(2), 645.

The effect of configuration interaction on the fine structure level splittings for quasi-two-electron atoms

Chang, T.N. (1989a). Chin. J. Phys. (Taipei), 27(3), 198. Electron correlation in quasi-two-electron atoms

Chang, T.N. (1989b). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 39(12) 6129. Combined perturbation and configuration-interaction calculation for the fine-structure level splittings of the 1s4f states of helium

Chapman, Douglas Alan (1988). 146 pp. Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. DA8907688 From: Diss. Abstr. Int. B 1989, 50(1), 191.

One-electron properties in the relativistic CI approximation: calculation of electric dipole and transition moments

Chen, M. H., Crasemann, B. and Mark, H. (1980). Phys. Rev. A, 21, 442.

Relativistic K-LL Auger-spectra in the intermediate-coupling scheme with configuration interaction

Chen, M.H. (1982a).

Relativistic effects in atomic inner-shell transitions
In "X-Ray and Atomic Inner-Shell Physics", Ed. B. Crasemann,
American Institute of Physics, New York, pp. 331-345

Chen, M.H., Crasemann, B. and Mark, H. (1982b). Phys. Rev. A, 26, 1441.

Effects of relativity on multiplet splitting and decay rates of the 1s2p configuration of Li-like ions

Chen, M.H. (1985). Phys. Rev. A, 31, 177.

Effects of relativity and correlation on L-MM Auger spectra

Chen, M. H.; Reed, K. J. (1989a). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 40(5), 2292-300.

Direct and resonance contributions to electron-impact excitation of n = 2 to n = 3 transitions in neonlike ions

Chen, Mau Hsiung (1989b). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 40(5), 2365-72.

Effects of relativity and configuration interaction of L-shell Auger and radiative decays of the doubly excited 3l3l' states of sodiumlike ions

Chen, Mau Hsiung; Crasemann, Bernd (1989c). At. Data Nucl. Data Tables, 41(2), 257-85.

Atomic K-, L-, and M-shell cross sections for ionization by protons: a relativistic Hartree-Slater calculation

- Cheng, K.T., Hardis, J.E., Dehm, E.J. and Beck, D.R. (1984). Phys. Rev. A, 30, 698.
Fine and hyperfine structure of the Li- spectrum
- Christiansen, P.A. and Ermler, W.C. (1985a). Mol. Phys., 55, 1109.
Relativistic bond length and atomic orbital contractions
- Christiansen, P.A., Ermler, W.C. and Pitzer, K.S. (1985b). Ann. Rev. Phys. Chem., 36, 407.
Relativistic effects in chemical systems
- Chung, K.T. (1984a). Phys. Rev. A, 29, 439.
Relativistic effects of the 1s2s2p 4P of He-
- Chung, K.T. (1984b). Phys. Rev. A, 29, 682.
Fine structures and transition wavelengths for 1s2s2p 4P and 1s2p2p P of lithiumlike ions
- Chung, K.T. and Davis, B.F. (1984c). Phys. Rev. A, 29, 1871.
Transition wavelengths and fine structure for the quartet states of Be⁺
- Chung, K.T. and Davis, B.F. (1985). Phys. Rev. A, 31, 1187.
Helium 2s2p 1P0 energy with relativistic corrections
- Cirincione, R.J. and Chernoff, P.R. (1981). Commun. Math. Phys., 79, 33.
Dirac and Klein-Gordon equations: Convergence of solutions in the nonrelativistic limit
- Cogordan, J.A., Lunell, S., Jupen, C. and Litzen, U. (1985a). Phys. Scr. (Sweden), 31, 545.
Relativistic calculation of 2p 3s, 3p and 3d energy levels and transition wavelengths in titanium (Ti XIII), iron (Fe XVII) and some other neon-like ions
- Cogordan, J.A., Lunell, S., Jupen, C. and Litzen, U. (1985b). Phys. Rev. A, 32, 1885.
Relativistic calculation of 3s-3p transition wavelengths in neonlike ions
- Cook, J.P.D., Mitroy, J. and Weigold, E. (1984). Phys. Rev. Lett., 52, 1116.
Direct observations of relativistic effects in single-electron momentum distributions in xenon outer shells
- Cooper, D.L., Hata, J. and Grant, I.P. (1984). J. Phys. B, 17, 499.
On the accuracy of the Breit-Pauli approximation for fine-structure intervals in light atoms: significance for molecular calculations

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Cooper, D.L., Hata, J. and Grant, I.P. (1985). J. Phys. B, 18, 1081.

Fine-structure splittings in the boron and fluorine isoelectronic sequences: Comparison of perturbative and non-perturbative(MCDF-EAL) predictions

Couture, L. and Le Paillier-Malecot, A. (1982). Mol. Phys., 45, 663.

Character table of D₈, C_{8v} and D_{4d} single and double groups with Tisza isomorphism

Cowan, R.D., Grant, I.P., Fawcett, B.C. and Rose, S.J. (1985).

Classic multiconfiguration-Dirac-Fock and Hartree-Fock-Relativistic methods integrated into a program package for the RAL-IBM mainframe with comparative output Rutherford Appleton Lab. Report RAL-85-098, 61 p.

Damhus, T. (1984).

Double groups as symmetry groups for spin-orbit coupling Hamiltonians
MATCH, Vol. 16, 21-82

Das, B.P., Hata, J. and Grant, I.P. (1984). J. Phys. B, 17, L1.

Ground-state fine structure in the boron isoelectronic sequence

Datta, S.N. (1980). Chem. Phys. Lett., 74, 568.

Variational stability in Dirac-Hartree-Fock theory

Datta, S.N. (1984a). Pramana (India), 23, L275.

Conditions for the relativistic virial theorem for one electron

Datta, S.N. and Jagannathan, S. (1984b). Pramana (India), 23, 467.

Analysis and merit of the constrained-component variation in Dirac theory

de Groot, E.H. (1982). Am. J. Phys., 50, 1141.

The virial theorem and the Dirac H atom

Desclaux, J. P. (1980a). Phys. Scr. (Sweden), 21, 436.

The status of relativistic calculations for atoms and molecules

Desclaux, J.P. and Fricke, B. (1980b). J. Physique, 41, 943.
Relativistic prediction of the ground-state of atomic lawrencium

Desclaux, J.P. and Pyykkö, P. (1980c). Chem. Phys. Lett., 76, 406.

Comment on some relativistic calculations

Desclaux, J.P., Laaksonen, L. and Pyykkö, P. (1981). J. Phys. B, 14, 419.

Finite-difference Dirac-Fock calculations of electric dipole polarisabilities for (ns)1 and (ns)2 atoms

Desclaux, J.P. (1983a).

Numerical Dirac-Fock calculations for atoms

In "Relativistic Effects in Atoms, Molecules, and Solids", Ed. G. L. Malli, Plenum Press, New York, pp. 115-143.

Desclaux, J.P. (1983b).

Dirac-Fock one-centre expansion methods

In "Relativistic Effects in Atoms, Molecules, and Solids", Ed. G. L. Malli, Plenum Press, New York, pp. 213-225.

Desclaux, J.P. (1983c).

Relativity in electronic structure : how and why?

In "Atomic Physics of Highly Ionized Atoms", Ed. R. Marrus, Plenum, New York, pp. 75-111

Desclaux, J.P. (1985).

Relativistic calculations for many electron atoms

In "Atomic Theory Workshop on Relativistic and QED Effects in Heavy Atoms", Ed. H.P. Kelly and Y.-K. Kim, AIP Conf. Proc. No.136, New York, pp. 162-175.

Deslattes, R.D., Jacobs, L., Kessler Jr., E.G. and Schwitz, W. (1982).

Comparison of relativistic atomic SCF calculations with improved experimental data

In "Advances in X-Ray Spectroscopy. Contributions in Honour of Professor Y. Cauchois", Ed. C. Bonnelle and C. Mande, 1st Ed., Pergamon Press, Oxford, pp. 144-152

Detrich, J. and Weiss, A.W. (1982). Phys. Rev. A, 25, 1203.
Alkali-metal-atom doublet anomalies and the relation between relativistic and nonrelativistic theories

Detrich, J.H. and Roothaan, C.C.J. (1983).

Calculation of relativistic effects in atoms and molecules from the Schrödinger wave function

In "Relativistic Effects in Atoms, Molecules, and Solids", Ed. G. L. Malli, Plenum Press, New York, pp. 169-182.

Dmitriev, Yu.Yu., Klimchitskaya, G.L. and Labzovskii, L.N. (1984).

Relativistic Effects in the Spectra of Atomic Systems(in Russian) Energoatomizdat, Moscow

Dmitrieva, I.K. and Plindov, G.I. (1982). J. Physique, 43, 1599.

Electron binding energy for atoms: relativistic corrections

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Dmitrieva, I.K. and Plindov, G.I. (1983). Opt. Spectrosc. (USSR), 54, 562.

Principal relativistic correction to the binding energy of the atom

Drachman, R.J. (1985). Phys. Rev. A, 31, 1253.

Rydberg states of helium: Relativistic and second-order corrections

Drake, G.W.F. and Goldman, S.P. (1981). Phys. Rev. A, 23, 2093.

Application of discrete-basis-set methods to the Dirac equation

Driker, M.N., Ivanova, E.P., Ivanov, L.N. and Shestakov, A.F. (1982). J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 28, 531.

Relativistic calculation of spectra of 2-2 transitions in O- and F-like atomic ions

Dunlap, B.I., Rösch, N. (1989). J. Chim. Phys., 86, 671.

Durand, Ph. (1986). C. R. Acad. Sc. Paris, t. 303, Série II, n°. 2, 1986.

Transformation du hamiltonien de Dirac en hamiltoniens variationnels de type Pauli. Application à des atomes hydrogénoides

Du, M.L., Dalgarno, A., Jamieson, M.J., (1989). J. Chem. Phys., 91(5), 2980.

Level shifts of discrete states embedded in a continuum

Dyall, K.G., Grant, I.P. and Wilson, S. (1984a). J. Phys. B, 17, L45.

The Dirac equation in the algebraic approximation: I.

Criteria for the choice of basis functions and minimum basis set calculations for hydrogenic atoms

Dyall, K.G., Grant, I.P. and Wilson, S. (1984b). J. Phys. B, 17, 1201.

The Dirac equation in the algebraic approximation: II.

Extended basis set calculations for hydrogenic atoms

Dyall, K.G. (1986). Computer Phys. Commun., 39, 141-152.

TRANSFORM - A program to calculate transformations between various jj and LS coupling schemes

Dzuba, V.A., Flambaum, V.V. and Sushkov, O.P. (1983). J. Phys. B, 16, 715.

Relativistic many-body calculations of energy levels and of fine-structure intervals in the caesium atom

Dzuba, V.A., Flambaum, V.V., Silvestrov, P.G. and Sushkov, O.P. (1987). J. Phys. B, 20, 1399-1412.

Correlation potential method for the calculation of energy-levels, hyperfine structure and E1 transition amplitudes in atoms with one unpaired electron

Ellis, D.G. (1983). Phys. Rev. A, 28, 1223.

Configuration 1s22s3p in the sequence Ne VII-Fe XXIII: level energies and lifetimes

Ermler, W.C., Lee, Y.S., Christiansen P.A. and Pitzer, K.S. (1981). Chem. Phys. Lett., 81, 70.

Ab initio effective core potentials including relativistic effects. A procedure for the inclusion of spin-orbit coupling in molecular wavefunctions

Esser, M. (1984a). Int. J. Quantum Chem., 26, 313.

Direct MRCl Method for the calculation of relativistic many-electron wavefunctions. I. General formalism

Esser, M. (1984b). Chem. Phys. Lett., 111, 58.

Role of time-reversal symmetry in the graphical representation of Gelfand basis sets within the relativistic CI approach

Farazdel, A., Westgate, W.M., Simas, A.M., Sagar, R.P. and Smith Jr., V. (1985). Int. J. Quantum Chem. S, 19, 61.

Validity of the mass-velocity term in the Breit-Pauli Hamiltonian

Farazdel, A., Smith Jr., V.H. (1986). Int. J. Quantum Chem., 29, 311.

Invalidity of the Ubiquitous Mass-Velocity Operator in Quasirelativistic Theories

Fawcett, B.C. (1983a). At. Data Nucl. Data Tables, 28, 557. Calculated oscillator strengths and wavelengths for allowed transitions within the third shell for ions in the Al-like isoelectronic sequence between Cl V and Ni XVI

Fawcett, B.C. (1983b). At. Data Nucl. Data Tables, 28, 579. Calculated oscillator strengths and wavelengths for allowed transitions within the third shell for ions in the Mg-like isoelectronic sequence between S V and Ni XVII

Fawcett, B.C. (1984a). At. Data Nucl. Data Tables, 30, 1. Calculated wavelengths, oscillator strengths, and energy levels for allowed n=2-3 transitions in Be-like ions O V to Ni XXV

Fawcett, B.C. (1984b). At. Data Nucl. Data Tables, 30, 423. Calculated wavelengths and oscillator strengths for Be I, B II, C III, and N IV for n=2-2, 2-3, 3-3, and other transitions

- Fawcett, B. C. (1986a). Phys. Scr., 34(4), 331-6.
Calculated oscillator strength, wavelengths and energy levels for allowed 3-3 and 3-4 transitions for iron (Fe XV) with isoelectronic comparisons between Dirac-Fock and Hartree-Fock
- Fawcett, B. C. (1986b). At. Data Nucl. Data Tables 34, 215-260.
Calculated wavelengths and oscillator strengths of n=2-2 and 2-3 transitions for ions in the oxygen-lyke isoelectronic sequence between Mg V and Ni XXI
- Fawcett, B. C. (1986c). At. Data Nucl. Data Tables 35, 185-202.
Calculated wavelengths, oscillator strengths and energy levels for allowed 3-3 and 3-4 transitions for ions in the S-lyke isoelectronic sequence between S I and Ni XIII
- Fawcett, B. C. (1986d). At. Data Nucl. Data Tables 35, 203-222.
Calculated wavelengths, oscillator strengths and energy levels for allowed 3-3 and 3-4 transitions for ions in the P-lyke isoelectronic sequence between P I and Ni XVI
- Fawcett, B. C. (1987a). At. Data Nucl. Data Tables 36, 129-149.
Calculated wavelengths, oscillator strengths and energy levels for allowed 3-3 transitions for ions in the Si-lyke isoelectronic sequence between Si I and Ni XV
- Fawcett, B. C. (1987b). At. Data Nucl. Data Tables 36, 151-166.
Calculated wavelengths, oscillator strengths and energy levels for allowed 3-3 transitions for ions in the Cl-lyke isoelectronic sequence between Ar I and Ni XII
- Fischbach, E., Freeman, B.S. and Cheng, W.-K. (1981). Phys. Rev. D, 23, 2157.
General-relativistic effects in hydrogenic systems
- Fraga, Serafin; Klobukowski, Mariusz; Muszynska, Janina; Saxena, K. M. S.; Sordo, Jose A.; Climenhaga, John D.; Clark, Paul (1987). Comput. Phys. Commun., 47(1), 159-72.
Research in atomic structure: a configuration interaction program with relativistic corrections
- Fraga, S.; San Fabian, E.; Sordo, J. A.; Campillo, M.; Climenhaga, J. D.; Klobukowski, M. (1989). Int. J. Quantum Chem., 35(2), 325-30.
Atomic energy levels from configuration interaction calculations with relativistic corrections

Franklin, J. and Intemann, R.L. (1985a). Phys. Rev. Lett., 54, 2068.

Saddle-point variational method for the Dirac equation

Franklin, J. and Intemann, R.L. (1985b).

Saddle point variational method for relativistic bound states "Hadron Spectroscopy - 1985", Ed. S. Oneda, pp. 297-301

Freeman, B.S. (1981).

General relativistic effects of hydrogenic systems
Diss. Abstr. Int. B, Vol. 42, p. 245

Frescura, F.A.M. and Hiley, B.J. (1981). Am. J. Phys., 49, 152.

Geometric interpretation of the Pauli spinor

Friar, J.L. and Tomusiak, E.L. (1984). Phys. Rev. C, 29, 1537.

Relativistically corrected Schrödinger equation with Coulomb interaction

Fricke, B. (1984). Phys. Scr. (Sweden), T8, 129.
Relativistic calculations of atomic structure

Froese Fischer, C. (1983a). J. Phys. B, 16, 157.

Multiconfiguration Hartree-Fock Breit-Pauli results for 2P_{1/2} - 2P_{3/2} transitions in the boron sequence

Froese Fischer, C. and Saha, H.P. (1983b). Phys. Rev. A, 28, 3169.

Multiconfiguration Hartree-Fock results with Breit-Pauli corrections for forbidden transitions in the 2p₄ configuration

Froese Fischer, C. and Saha, H.P. (1984). J. Phys. B, 17, 943.

MCHF+BP results for electric dipole transitions in the oxygen isoelectronic sequence

Froese Fischer, C. and Saha, H.P. (1985). Phys. Scr. (Sweden), 32, 181.

Multiconfiguration Hartree-Fock results with Breit-Pauli corrections for transitions in the carbon sequence

Froese Fischer, C. (1986). Computer Phys. Rep., 3, 273-326.
Self-consistent field (SCF) and multiconfiguration (MC)
Hartree-Fock (HF) methods in atomic calculations : numerical approaches

Froese Fischer, C. (1987). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20, 1193- 1202.

The 2p - 3s transition in atomic oxygen

Froese Fischer, C. (1989).

Numerical MC SCF procedures for the study of atomic structures

In Quantum Chemistry : Basic Aspects, Actual Trends, Proceedings of an International Workshop on Quantum Chemistry, Girona, Spain, 13-18 June 1988, R. Carbó (Ed.), Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Volume 62, 129-144. Elsevier, Amsterdam, 1989.

Frye, D. and Armstrong, Jr., L. (1984a). Phys. Rev. A, 29, 2220.

Comparison of multiconfiguration Dirac-Fock and multiconfiguration relativistic random-phase-approximation transition-energy calculations in the beryllium isoelectronic sequence

Frye, D. and Armstrong, Jr., L. (1984b). Phys. Rev. A, 31, 2070.

New approach to calculating oscillator strengths and transition energies: Liouville Dirac-Fock theory

Gazdy, B. (1983). Chem. Phys. Lett., 99, 41.

Variational method for the solution of Dirac-type equations

Gazdy, B. and Ladanyi, K. (1984). J. Chem. Phys., 80, 4333. Expansion methods for the Dirac equation

Gesztesy, F., Grosse, H. and Thaller, B. (1982). Phys. Lett. B, 116, 155.

Spectral concentration in the nonrelativistic limit

Gesztesy, F., Thaller, B. and Grosse, H. (1983). Phys. Rev. Lett., 50, 625.

Efficient method for calculating relativistic corrections for spin 1/2 particles

Gesztesy, F., Grosse, H. and Thaller, B. (1984a).

A rigorous approach to relativistic corrections of bound state energies for spin-1/2 particles

Ann. Inst. Henri Poincaré, Vol. 40, p. 159

Gesztesy, F., Grosse, H. and Thaller, B. (1984b). Phys. Rev. D, 30, 2189.

Relativistic corrections to bound-state energies for two-fermion systems

Ginibre, A. (1989a). Phys. Scr., 39(6), 694.

Fine and Hyperfine Structures of singly ionized Praseodimium. 1. Energy levels, Hyperfine structures and Zeeman effect, classified lines.

- Ginibre, A. (1989b). Phys. Scr., 39(6), 710.
Fine and Hyperfine Structures of singly ionized
Praseodimimum. 2. Parametric Interpretation of Fine and
Hyperfine Structures for the Even Levels of Singly Ionized
Praseodimium.
- Glass, R. (1983). Austr. J. Phys., 36, 61.
Relativistic corrections of closed-shell atomic systems
- Glass, R. (1987). Z. Phys. D: At., Mol. Clusters, 5(2),
133-41.
The atomic form factor for vanadium: a treatment including
correlation and LS-dependent relativistic effects
- Godefroid, M. and Froese Fischer, C. (1984). J. Phys. B, 17,
681.
MCHF-BP fine-structure splittings and transitions rates for
the ground configuration in the nitrogen sequence
- Goldman, S.P. (1984). Phys. Rev. A, 30, 1219.
Iteration-variational method and its application to quantum-
electrodynamic calculations in one- and two-electron atoms
- Goldman, S.P. (1985a). Phys. Rev. A, 31, 3541.
Variational representation of the Dirac-Coulomb Hamiltonian
with no spurious roots
- Goldman, S.P. (1985b).
Variational representation of the Dirac spectrum
Nucl. Instr. Meth., Vol. B 9, 493
- Goldman, S. P.; Dalgarno, A. (1986). Phys. Rev. Lett.,
57(4), 408-11.
Finite-basis-set approach to the Dirac-Hartree-Fock
equations
- Goldman, S. P. (1987). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 36(7),
3054-8.
Variational Dirac-Hartree-Fock energy optimization by the
virial-theorem method
- Goldman, S. P. (1988a). Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.,
Sect. B, B31(1-2), 131-3.
Variational Dirac-Hartree-Fock calculation of the Breit
interaction
- Goldman, S. P. (1988b). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 37(1),
16-30.
Variational Dirac-Hartree-Fock method: results for the
helium, beryllium, carbon, and neon isoelectronic sequences

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

- Gorceix, O.; Indelicato, P.; Desclaux, J. P. (1987). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20(4), 639-49.
Multiconfiguration Dirac-Fock studies of two-electron ions.
I. Electron-electron interaction
- Gould, H., Munger, C.T. (1987). Phys. Scr., 37, 476.
- Grant, I.P. and McKenzie, B.J. (1980a). J. Phys. B, 13, 2671.
The transverse electron-electron interaction in atomic structure calculations
- Grant, I.P., McKenzie, B.J., Norrington, P.H., Mayers, D.F. and Pyper, N.C. (1980b). Computer Phys. Comm., 21, 207.
An atomic multiconfigurational Dirac-Fock package
- Grant, I.P. (1982). Phys. Rev. A, 25, 1230.
Conditions for convergence of variational solutions of Dirac's equation in a finite basis
- Grant, I.P. (1983a).
Incidence of relativistic effects in atoms
In "Relativistic Effects in Atoms, Molecules, and Solids", Ed. G. L. Malli, Plenum Press, New York, pp. 55-71.
- Grant, I.P. (1983b).
Formulation of the relativistic N-electron problem
Ibid., pp. 73-88.
- Grant, I.P. (1983c).
Techniques for open shell calculations for atoms
Ibid., pp. 89-99.
- Grant, I.P. (1983d).
Self-consistency and numerical problems
Ibid., pp. 101-113.
- Grant, I.P. (1984a). Int. J. Quantum Chem., 25, 23.
Relativistic atomic structure theory: some recent work
- Grant, I.P. (1984b). Ann. Isr. Phys. Soc., 6, 83.
Calculation of wavelengths and transition rates in atoms and ions with a general purpose relativistic atomic structure program
- Grant, I.P. (1985).
Relativistic atomic structure calculations for highly ionized atoms
Nucl. Instr. Meth., Vol. B 9, 471
- Grant, Ian P. (1986a). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 19(20), 3187-205.
Variational methods for Dirac wave equations

Grant, I.P. (1986b). Aust. J. Phys., 39, 649-665.
Current developments in the relativistic quantum mechanics
of atoms and molecules

Grant, I.P., Quiney, H.M. (1988). Adv. Atom. Molec. Phys.,
23, 37-86.
Foundations of the relativistic theory of atomic and
molecular structure

Grave de Peralta, L.; Boada, R. L. (1986). Rev. Cubana
Fis., 6(2), 65-9.
Formulation and application of the pseudopotential method in
alkali metal atoms

Grelland, H.H. (1984). Int. J. Theor. Phys., 23, 227.
Classical limit of a relativistic quantum system

Gurchumeliya, A.D., Tsirekidze, T.A., Tsirekidze, M.A. and
Khutsishvili, D.G. (1983).
Relativistic calculation of doubly excited states of
multiply charged ions
Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR, Vol. 111, 285-288.

Gurchumeliya, A.D., Ivanova, E.P. and Tsirekidze, M.A. (1985).
Relativistic calculation of the energy spectra of zinc-like
highly charged ions
Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz., vol. 28 no. 10, pp. 99-105

Hata, J. and Grant, I.P. (1981). J. Phys. B, 14, 2111.
MCDF calculations of wavelengths and radiative lifetimes in
helium-like ions

Hata, J. and Grant, I.P. (1982). Mon. Not. Roy. Astron. Soc.
(GB), 198, 1081.
MCDF calculation of wavelengths and intensities of satellite
lines in lithium-like ions

Hata, J. and Grant, I.P. (1983a). J. Phys. B, 16, 915.
Fine structure of the $1s2s2p\ 4P_0$ and $1s2p_2\ 4P$ terms of the
lithium isoelectronic sequence and wavelengths of
transitions between them

Hata, J. and Grant, I.P. (1983b). J. Phys. B, 16, 3713.
The representation of higher-order relativistic corrections
in the MCDF-EAL method

Hata, J., Grant, I.P. and Das, B.P. (1983c). J. Phys. B,
Lett., 16, 189.
Comments on fine-structure intervals of the $1s22s22p_5\ 2P$
state in fluorine isoelectronic sequence

Hata, J., Cooper, D.L. and Grant, I.P. (1985). J. Phys. B, 18, 1907.

Inclusion of the electron anomaly in effective Hamiltonians for perturbative (Breit-Pauli) and non-perturbative approaches to fine structure

Hegarty, D. (1987). Theoret. Chim. Acta, 70, 351-356.
On the Dirac equation in the algebraic approximation

Herbst, J.F. (1981). Phys. Rev. B, 24, 608.
Relativistic calculations of 3d levels in barium metal

Herbst, J.F. and Wilkins, J.W. (1982). Phys. Rev. B, 26, 1689.
Relativistic calculations of 2p excitation energies in the rare-earth metals

Herbst, J.F. (1984). Phys. Rev. B, 30, 3020.
Relativistic calculations of 5p excitation-energies in the lanthanide metals

Hess, B.A., Chandra, P. and Buenker, R.J. (1984). Mol. Phys., 52, 1177.

Ab initio calculation of the ground state and the first excited state system of Br including spin-orbit coupling and relativistic correction to the kinetic energy operator

Hess, Bernd A. (1986a). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 33(6), 3742-8.

Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators

Hess, B.A., Buenker, R.J., Chandra, P. (1986b). Int. J. Quantum Chem., 24, 737.

Hess, B.A., Chandra, P. (1987). Phys. Scr., 36, 412.

Heully, J.L., Lindgren, I., Lindroth, E., Lundqvist, S., Mårtensson-Pendrill, A.M.. (1986a). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 19, 2799.

Diagonalisation of the Dirac Hamiltonian as a basis for a relativistic many-body procedure

Heully, J.L., Lindgren, I., Lindroth, S., Mårtensson-Pendrill, A.M.. (1986b). Phys. Rev. A, 33, 4426-4429.
Comment on relativistic wave equations and negative-energy states

Hill, S.H., Grout, P.J. and March, N.H. (1984). J. Phys. B, 17, 4819.

Relativistic total energy and chemical potential of heavy atoms and positive ions

Horwitz, L.P. and Rotbart, F.C. (1981). Phys. Rev. D, 24, 2127.

Nonrelativistic limit of relativistic quantum mechanics

Huang, K.-N., Kim, Y.-K., Cheng, K.T. and Desclaux, J.P. (1982). Phys. Rev. Lett., 48, 1245.

Correlation and relativistic effects in spin-orbit splitting

Hui-Yun, P., Sen, Z.Z. (1989). Int. J. Quantum Chem., 36(1), 15.

On the validity of the Mass-Velocity Operator in Quantum Chemistry.

Hurley, A.C. (1983). Chem. Phys. Lett., 102, 203.

Simply subducible groups. Ray groups and projectors for double groups and space groups

Indelicato, P., Gorceix, O., Desclaux, J.P. (1987a). J. Phys. B, 20, 651-663.

Multiconfiguration Dirac-Fock studies of two-electron ions: II. Radiative corrections and comparison with experiment

Indelicato, P. (1987b). J. Phys., Colloq. (C9, Vol. 1), C9-297/C9-300.

MCDF calculations of relativistic effects in lithium-like ions

Ionova, G.V. and Spitsyn, V.I. (1984).

Principles of valency and relativistic effects in the light of the Periodic System of D.I. Mendeleev (in Russian)

Zh. Neorg. Khim., Vol. 29, 335

Ishikawa, Y., Binning, R.C. and Sando, K.M. (1983). Chem. Phys. Lett., 101, 111.

Dirac-Fock discrete-basis calculations on the beryllium atom

Ishikawa, Y. (1984). Int. J. Quantum Chem. S, 18, 375.

Basis-set expansion calculations with the Dirac Hamiltonian

Ishikawa, Y., Baretti, R. and Binning Jr., R.C. (1985a). Chem. Phys. Lett., 121, 130.

Relativistic Gaussian basis set calculations on one-electron ions with a nucleus of finite extent

Ishikawa, Y., Baretti, R. and Binning Jr., R.C. (1985b). Int. J. Quantum Chem. S, 19, 285.

Gaussian basis for the Dirac-Fock discrete basis expansion calculations

Ishikawa, Y., Baretti, R. and Sando, K.M. (1985c). Chem. Phys. Lett., 117, 444.

Expansion calculations with the Dirac Hamiltonian: $1s1/2$ and $2p1/2$ states of hydrogenic systems

Ishikawa, Yasuyuki; Baretti, Reinaldo; Binning, Robert C., Jr. (1985d). Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp., 19 (Proc. Int. Symp. At., Mol. Solid-State Theory, Scattering Probl., Many Body Phenom., Comput. Quantum Chem., 1985,), 285-95.

Gaussian basis for the Dirac-Fock discrete basis expansion calculations

Ishikawa, Y., Quiney, H.M. (1987). Int. J. Quant. Chem. Symp., 21, 523-532.

On the use of an extended nucleus in Dirac-Fock Gaussian basis set calculations

Jackiw, R. (1986). Helvetica Physica Acta, 59, 835-846. Effects of Dirac's negative energy sea on quantum numbers

Jankowski, K., Rutkowski, A. (1987). Phys. Scr., 36, 464.

Jansen, Georg; Hess, Bernd A. (1989). Chem. Phys. Lett., 160(5-6), 507-13.

Relativistic all-electron configuration interaction calculations on the gold atom

Johnson, W.R., Sapirstein, J. (1986). Phys. Rev. Lett., 57, 1126-1129.

Relativistic second-order correlation energies of heliumlike systems

Johnson, W.R., Idrees, M., Sapirstein, J. (1987). Phys. Rev. A, 35, 3218.

Kagawa, T. (1980). Phys. Rev. A, 22, 2340.

Multiconfiguration relativistic Hartree-Fock-Roothaan theory for atomic systems

Kagawa, T. (1983). Int. J. Quantum Chem., 23, 973.

General variation method for the relativistic calculations of atoms and molecules

Kagawa, T. and Malli, G. (1985). Can. J. Chem., 63, 1550. Relativistic Hartree-Fock-Roothaan wavefunctions for atoms

Kalf, H. (1981).

Non-existence of eigenvalues of Dirac operators

Proc. of the Roy. Soc. of Edinburgh, Vol. 89A, pp. 309-317

Karwowski, J. and Aniola, M. (1980). Acta Phys. Pol. A, 58, 459.

Relativistic effects in three-electron atoms

Karwowski, J. and Kobus, J. (1981a). Chem. Phys., 55, 361. An effective quasirelativistic Hamiltonian

Karwowski, J. and Szulkin, M. (1981b). J. Phys. B, 14, 1915.
Relativistic calculations on the alkali atoms by a modified Hartree-Fock method

Karwowski, J. and Kobus, J. (1985). Int. J. Quantum Chem., 28, 741.
Quasirelativistic methods

Ketley, I.J. and Moss, R.E. (1983a). Mol. Phys., 48, 1131.
Relativistic corrections in atomic calculations

Ketley, I.J. and Moss, R.E. (1983b). Mol. Phys., 49, 1289.
On the expectation values of relativistic corrections to the hamiltonian

Key, R.J., Banna, M.S. and Ewig, C.S. (1981). J. Electron Spectr. Rel. Phen., 24, 173.
Relativistic core binding energies of selected atoms:
comparison with experiment and other calculations

Knappe, P., Rösch, N. (1990) J. Chem. Phys., 92(2), 1153.
Relativistic linear combination of Gaussian-type orbitals
density functional method based on a two-component formalism
with external field projectors

Kobus, J.; Jaskolski, W. (1987). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20(19), 4949-61.
Numerical comparison between DHF and RHF methods

Koga, N., Morokuma, K. (1986). J. Am. Chem. Soc., 108, 6136.

Kotochigova, S.A., Kuznetsov, V.G. and Tupitsyn, I.I. (1984). Opt. Spectrosc. (USSR), 57, 184.
Calculation of the energy structure of europium and ytterbium atoms by the Hartree-Fock-Dirac method and interpretation of their optical spectra in the ultraviolet

Kotochigova, S.A., Kuznetsov, V.G. and Tupitsyn, I.I. (1985). Opt. Spectrosc. (USSR), 57, 113.
Hartree-Fock-Dirac calculation of the energy structures of europium and ytterbium atoms and interpretation of their optical spectra in the ultraviolet

Kotochigova, S. A.; Tupitsyn, I. I. (1986a). Opt. Spektrosk., 60(1), 8-13.
Calculation of energy structure of complex atoms by the Hartree-Fock-Dirac method with consideration for overlap of configurations. Barium

Kotochigova, S. A.; Tupitsyn, I. I. (1986b). Opt. Spektrosk., 61(6), 1161-6.
Hartree-Fock-Dirac method with consideration for superposition of configurations for the calculation of transition oscillator strengths in heavy atoms

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Kotochigova, S. A.; Tupitsin, I. I. (1987). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20(18), 4759-72.

Theoretical investigation of rare-earth and barium spectra by the Hartree-Fock-Dirac method.

Kulikova, T.Yu. and Tupitsyn, I.I. (1981).

Application of the Roothaan-Dirac method on the calculation of relativistic atomic wave functions

Vestn. Leningr. Univ., Fizika, Vol. 16, pp. 76-81

Kulikova, T.Yu., Tupitsyn, I.I. and Brattsev, V.F. (1982). Calculation of relativistic wave functions for the uranium atom ($Z=92$) by the Hartree-Fock-Roothaan method

Vestnik LGU, Fizika, Vol. 22, No. 4, 80

Kutzelnigg, W. (1984). Int. J. Quantum Chem., 25, 107.

Basis set expansion of the Dirac operator without variational collapse

Kutzelnigg, W. (1987). Phys. Scr., 36, 416-431.

The Relativistic Many Body Problem in Molecular Theory

Kutzelnigg, W. (1988). Theoret. Chim. Acta, 73, 173.

Kutzelnigg, W. (1989a).

Perturbation theory of relativistic effects

In Quantum Chemistry : Basic Aspects, Actual Trends, Proceedings of an International Workshop on Quantum Chemistry, Girona, Spain, 13-18 June 1988, R. Carbó (Ed.), Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Volume 62, 275-289. Elsevier, Amsterdam, 1989.

Kutzelnigg, W. (1989b). Z. Phys. D: At., Mol. Clusters, 11(1), 15-28.

Perturbation theory of relativistic corrections. 1. The non-relativistic limit of the Dirac equation and a direct perturbation expansion

Laaksonen, L.; Grant, I. P.; Wilson, S. (1988). J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys., 21(11), 1969-85.

The Dirac equation in the algebraic approximation. VI.

Molecular self-consistent field studies using basis sets of Gaussian-type functions

Langhoff, S.R., Bauschlicher, C.W. (1986). J. Chem. Phys., 84, 4485.

Lawen, M. and Klar, H. (1985). J. Phys. B, 18, 3255.

Treatment of two-electron ions using hyperspherical coordinates: inclusion of fine-structure interactions

Lee, Yoon Sup; Baeck, Kyoung Koo (1986a). Bull. Korean Chem. Soc., 7(6), 428-33.

Basis set requirement for small components besides kinetic balance in relativistic self-consistent-field calculations of many electron systems

Lee, Yoon Sup (1986b). Bull. Korean Chem. Soc., 7(6), 480-1.

An efficient computational approximation to the relativistic self-consistent-field method

Lee, Yoon Sup; Baeck, Kyoung Koo; McLean, A. D. (1989). J. Comput. Chem., 10(1), 112-17.

Basis set selections for relativistic self-consistent field calculations

Lindgren, I., Morrison, J. (1982a).

Atomic Many-Body Theory

Springer-Verlag, Berlin.

Lindgren, I. and Mårtensson, A.-M. (1982b). Phys. Rev. A, 26, 3249.

Analysis of the atomic fine structure, using a nonrelativistic many-body and a relativistic central-field approach

Lindroth, E. (1987a). Phys. Scr., 36, 485-492.

The relativistic pair equation and related fundamental problems

Lindroth, E., Heully, J.L., Lindgren, I., Mårtensson-Pendrill, A.-M., Lundqvist, S. (1987b). J.Phys. B, 20, 1679-1696.

A relativistic pair equation projected onto positive energy states

Lindroth, E. (1987c). Nucl. Instrum. Meth. Phys., B27, 543.

Linhares, C.A. and Mignaco, J.A. (1985). Phys. Lett. B, 153, 82.

SU(4) for the Dirac equation

Lisina, T.G. and Safronova, U.I. (1983). Opt. Spectrosc. (USSR), 55, 609.

Influence of correlation and relativistic effects on the atomic characteristics of the autoionization states of the three-electron systems $1s2131$

Low, J.J., Goddard, W.A., III (1986a) J. Am. Chem. Soc., 108, 6115.

Low, J.J., Goddard, W.A., III (1986b) Organometallics, 5, 609.

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Luc-Koenig, E. (1980). J. Physique, 41, 1273.

Fine-structure splitting for the 3d and 4d terms in the sodium isoelectronic sequence

Malli, G. (1982).

Recent developments in relativistic quantum chemistry
In "Current Aspects of Quantum Chemistry 1981", Ed. R.
Carbo, Elsevier, Amsterdam, pp.199-218

Malli, G.L. (1983a).

Relativistic Effects in Atoms, Molecules, and Solids (Ed.)
Plenum Press, New York

Malli, G. (1984). J. Chem. Phys., 80, 2060.

Dirac-type functions as basis set for relativistic SCF calculations

Mannervik, Sven; Cederquist, Henrik (1986). J. Phys. B:
At. Mol. Phys., 19(24), L845-L847.

Mechanisms of configuration interaction in relativistic autoionization: threshold phenomena and the lithium 4PJ levels. Comments

Marc, G. and McMillan, W.G. (1985). Adv. Chem. Phys., 58,
209.

The virial theorem

March, N. H. (1988). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 37(6),
1869-71.

Direct generation of approximate relativistic electron densities from the nonrelativistic limit

Marconi, U.M.B. and March, N.H. (1981). Int. J. Quantum Chem., 20, 693.

Relativistic theory of binding energies of heavy positive ions

Mark, F., Lischka, H. and Rosicky, F. (1980a). Chem. Phys. Lett., 71, 507.

Variational solution of the Dirac equation within a multicentre basis set of gaussian functions

Mark, F. and Rosicky, F. (1980b). Chem. Phys. Lett., 74, 562.

Analytical relativistic Hartree-Fock equations with scalar basis sets. Erratum: Chem. Phys. Lett., Vol. 76, p. 407 (1980c)

Mark, F. and Schwarz, W.H.E. (1982). Phys. Rev. Lett., 48, 673.

New representation of the $\alpha.p$ operator in the solution of Dirac-type equations by the linear-expansion method

- Mark, F. (1985). Relativistic Gaussian basis sets for atomic systems with one to ten electrons Schriftenreihe des MPI fuer Strahlenchemie, Muelheim a.d. Ruhr, Nr. 24, 143 p.
- Mark, F. (1986). Theor. Chim. Acta, 70, 165. Relativistic Gaussian basis sets for the atoms hydrogen to Neon
- Marketos, P.; Lambropoulos, P. (1990). Z. Phys. D: At., Mol. Clusters, 15(3), 185-98. A relativistic C.I. study on the $J = 1/2$ even spectrum of strontium (Sr II)
- Martin, R.L. and Hay, P.J. (1981). J. Chem. Phys., 75, 4539. Relativistic contributions to the low-lying excitation energies and ionization potentials of the transition metals
- Matsuoka, O. (1982). J. Phys. Soc. Japan, 51, 2263. Analytical Dirac-Fock SCF method for generalized average energy of configurations
- Matsuoka, O., Klobukowski, M. and Huzinaga, S. (1985). Chem. Phys. Lett., 113, 395. Kinetically balanced calculations on relativistic many-electron atoms
- Matsuoka, O., Huzinaga, S. (1987). Chem. Phys. Lett., 140, 567.
- Matsuoka, O., Okada, S. (1989). Chem. Phys. Lett., 155, 547.
- Mayol, R., Martinez, J.D., Salvat, F. and Parellada, J. (1984). Anal. Fis. A (Spain), 80, 130. A manageable computer code for self consistent relativistic atomic calculations
- McKelvey, D.R. (1983). J. Chem. Ed., 60, 112. Relativistic effects on chemical properties
- McKenzie, B.J., Grant, I.P. and Norrington, P.H. (1980). Computer Phys. Comm., 21, 233. A program to calculate transverse Breit and QED corrections to energy levels in a multiconfiguration Dirac-Fock environment
- McLean, A.D. and Lee, Y.S. (1982). Dirac-Hartree-Fock molecular calculations. Relativistic effects on Re and De in AgH and AuH in "Current Aspects of Quantum Chemistry 1981", Ed. R. Carbó, Elsevier, Amsterdam, pp. 219-238.

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Merkelis, G.V., Rudzikas, Z.B., Shadzhuyevne, S.D., Abramov, V.A. and Lisitsa, V.S. (1980).

Theoretical study of the energy spectra and electronic transitions of the ions Fe XVIII - XXVI (in Russian)
Preprint IAE 3366/6, Kurchatov Inst. of Atomic Energy,
Moscow, 52 p.

Migdalek, J. and Baylis, W.E. (1981). Can. J. Phys., 59, 769.

Influence of relativistic valence-core correlation on p-state fine structure in some univalent systems

Migdalek, J. (1982a). J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 28, 61.

One-electron spectrum of Yb⁺ : Relativistic energies, transition probabilities and dipole polarizability

Migdalek, J. (1982b). J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 28, 417.

One-electron spectrum of Lu²⁺ : Relativistic energies, transition probabilities and dipole polarizability

Migdalek, J. and Baylis, W.E. (1982c). Can. J. Phys., 60, 1317.

Core polarization, relaxation/ and relativistic effects in the first ionization potentials for some systems in the Cu, Ag and Au isoelectronic sequences

Migdalek, J. and Baylis, W.E. (1982d). Phys. Rev. A, 26, 1839.

Electron affinities for halogens calculated in the relativistic Hartree-Fock approach with atomic polarization

Migdalek, J. (1983). J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 30, 169.

Relativistic Hartree-Fock energies and oscillator strengths for some ions with ns₂np (n = 4-6) ground-state configuration

Migdalek, J. and Baylis, W.E. (1984a). J. Phys. B, 17, 459.

Relativistic oscillator strengths for the 6s₂ 1S0-6s6p 3P₁, 1P transitions in neutral mercury. A new approach to the correlation problem

Migdalek, J. and Bojara, A. (1984b). J. Phys. B, 17, 1943.
Relativistic effects, core polarisation and relaxation in ionisation potentials along Rb and Cs isoelectronic sequences

Migdalek, J. and Baylis, W.E. (1985). J. Phys. B, 18, 1533.
Relativistic oscillator strengths and excitation energies for the ns₂ 1S0-nsnp 3P₁, 1P₁ transitions: I. The mercury isoelectron sequence

Migdalek, J.; Baylis, W. E. (1987a). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 35(8), 3227-32.

Correlation effects in a relativistic calculation of the 6s₂ 1S₀-6s6p 3P₁, 1P₁ transitions in barium

Migdalek, J.; Baylis, W. E. (1987b). J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 37(2), 183-91.

Relativistic SCF calculations of transitions in the principal and intercombination series of mercury

Migdalek, J.; Baylis, W. E. (1987c). J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 37(6), 521-6.

A multiconfiguration Dirac-Fock study of the 6s₂ 1S₀-6s6p 3P₁, 1P₁ transitions in the ytterbium isoelectronic sequence

Migdalek, J.; Bojara, A. (1987d). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20(1), L1-L6.

Comparison of relativistic CI and MCRHF calculations of oscillator strengths and excitation energies for the ns₂ 1S₀-nsnp 3P₁, 1P₁ transitions in neutral cadmium and mercury

Migdalek, J.; Bojara, A. (1988). J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys., 21(12), 2221-36.

Relativistic CI calculations for the ns₂ 1S₀-nsnp 3P₁, 1P₁ transitions in the cadmium and mercury isoelectronic sequences

Migdalek, J.; Stanek, M. (1989). J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 42(6), 585-92.

Relativistic MCDF oscillator strengths for the 4s₂1S₀-4s4p3P₁, 1P₁ transitions in zinc isoelectronic sequence

Migdalek, J.; Stanek, M. (1990) Phys. Rev. A, 41(5), 2869-72.

Comparison of "optimal-level" and "average-level" multiconfigurational Dirac-Fock as well as of relativistic configuration-interaction calculations for the ns₂ 1S₀-nsnp 3P₁, 1P₁ transitions

Mittleman, M.H. (1981). Phys. Rev. A, 24, 1167.

Theory of relativistic effects on atoms: Configuration-space Hamiltonian

Mor, P.; Safranova, U. I. (1986). Protsessy vo Vnitr. Atom. Obolochkakh, M. 140-61 From: Ref. Zh., Fiz. (A-Zh.) 1988, Abstr. No. 4D48 (Russ) 1986.

Perturbation theory in a relativistic basis for energies of two-electron systems

Moore, E.A. (1980). Mol. Phys., 39, 745.

Relativistic corrections to the hamiltonian for one and two electron atoms

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Moore, R.A. and Lee, S. (1981). Can. J. Phys., 59, 1614.
Reply to "A remark on Moore's new method of obtaining
approximate solutions of the Dirac equation"

Morrison, J.D. and Moss, R.E. (1980). Mol. Phys., 41, 491.
Approximate solution of the Dirac equation using the Foldy-
Wouthuysen Hamiltonian

Mu, Xingdong; Crasemann, Bernd (1986). Phys. Rev. Lett.,
57(24), 3039-41.

Two-photon transitions in atomic inner shells:
relativistic self-consistent-field calculation for xenon

Mu, Xingdong; Crasemann, Bernd (1988). Phys. Rev. A: Gen.
Phys., 38(9), 4585-96.

Two-photon transitions in atomic inner shells: a
relativistic self-consistent-field calculation with
applications to molybdenum, silver, and xenon

Muether, H.; Machleidt, R.; Brockmann, R. (1988). Phys.
Lett. B, 202(4), 483-8.

Dirac-Brueckner-Hartree-Fock approach in finite nuclei

Muether, H. (1989). Int. Workshop Gross Prop. Nucl. Nucl.
Excitations, 17, 166-70.

Dirac-Brueckner-Hartree-Fock and beyond

Mukoyama, Takeshi; Lin, Chii Dong (1987). Phys. Rev. A:
Gen. Phys., 35(12), 4942-5.

Finite-basis-set approach to the Dirac equation for atoms in
a Dirac-Fock-Slater potential

Nicolaides, Cleanthes A.; Aspromallis, George (1986). J.
Phys. B: At. Mol. Phys., 19(24), L841-L844.

Mechanisms of configuration interaction in relativistic
autoionization: threshold phenomena and the lithium 4PJ
levels

Nowak, W., Karwowski, J. and Klobukowski, M. (1983).
Theoret. Chim. Acta (Berlin), 63, 317.

Relativistic and correlation corrections to electron
affinities of alkali and halogen atoms

Okada, S. and Matsuoka, O. (1989). J. Chem. Phys., 91, 4193.
Relativistic well-tempered Gaussian basis sets for helium
through mercury

Olsson, M.G. and Miller, K.J. (1983). Phys. Rev. D, 28, 674.
Relativistic corrections in potential models

Osadebe, F. A. N.; Arua, A. E. (1987). J. Phys. C: Solid
State Phys., 20(9), 1359-64.

The Moessbauer effect and electron configuration for tin
metal

Pal'chikov, V.G. (1985).

Relativistic calculation of the correlation energy for helium-like atoms (in Russian)

Izv. VUZOV, Vol. 28, No. 10, pp. 33-35.

Perera, J.S.H.Q., Frost, D.C., McDowell, C.A., Ewig, C.S., Key, R.J. and Banna, M.S. (1982). J. Chem. Phys., 77, 3308. Atomic and ionic core binding energies of selected levels in the alkaline earths from x-ray photoelectron spectroscopy and Dirac-Fock calculations

Perger, W. F.; Das, B. P. (1987). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 35(9), 3942-4.

Influence of the Dirac-Hartree-Fock starting potential on the parity-nonconserving electric-dipole-transition amplitudes in cesium and thallium

Proc. Adriatico Research Cont. "Relativistic Many-Body Problems", Trieste 1986. Phys. Scr. 36, 393-499 (1987).

Pursey, D.L. and Plebanski, J.F. (1984). Phys. Rev. D, 29, 1848.

Symmetries of the Dirac equation

Pyper, N.C. and Grant, I.P. (1981a). Proc. Roy. Soc. (London) A, 376, 483.

Theoretical chemistry of the 7p series of superheavy elements. 1. Atomic structure studied by multiconfiguration Dirac-Fock theory

Pyper, N.C. and Marketos, P. (1981b). J. Phys. B, 14, 1387. Dirac-Fock and perturbation predictions of atomic fine structure

Pyper, N.C. and Marketos, P. (1981c). J. Phys. B, 14, 4469. Atomic fine-structure inversions explained as first-order relativistic corrections to the Hartree-Fock energy

Pyper, N.C., Rose, S.J. and Grant, I.P. (1982). J. Phys. B, 15, 1319.

Analysis of fine-structure excitation energies in Dirac-Fock and perturbation theories

Pyper, N.C. (1983). J. Phys. B, Lett., 16, 211.

A comparison of different variants of the multi-configuration Dirac-Fock description of fine structure in light atoms

Pyykkö, P. (1981a). Kemia-Kemi (Helsinki), 8, 498.

Relativistic effects in structural chemistry (in Swedish)

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Pyykkö, P. and Desclaux, J.-P. (1981b). C.R. Acad. Sci. Paris, 292, 1513.

Aperçu de l'influence des effets relativistes sur les propriétés chimiques des éléments lourds

Pyykkö, P. and Toivonen, H. (1983).

Tables of representation and rotation matrices for the relativistic irreducible representations of 38 point groups
Acta Acad. Aboensis, Ser. B, Vol. 43, pp. 1-50.

Pyykkö, P. (1986).

Relativistic Theory of Atoms and Molecules
Lecture Notes in Chemistry. n° 41. Springer-Verlag, New York

Pyykkö, P. (1988). Chem. Rev., 88, 563-594.

Relativistic Effects in Structural Chemistry

Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T. 1986. Numerical Recipes (Cambridge University, Cambridge, 1986).

Quiney, H.M., Grant, I.P. and Wilson, S. (1985). J. Phys. B, 18, 2805.

The Dirac equation in the algebraic approximation: III.
Diagrammatic perturbation theory applied to a model problem

Quiney, H. M.; Grant, I. P.; Wilson, S. (1987a). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20(7), 1413-22.

The Dirac equation in the algebraic approximation: V.
Self-consistent field studies including the Breit interaction

Quiney, H. M.; Grant, I. P.; Wilson, S. (1987b). Phys. Scr. 36, 460-463.

The Dirac equation in the algebraic approximation

Quiney, H. M.; Grant, I. P.; Wilson, S. (1988).

On the accuracy of the algebraic approximation in relativistic structure calculations

Proceedings of NATO Advanced Research Workshop on Numerical determination of the electronic structure of atoms, diatomic and polyatomic molecules (M. Defranceschi and J. Delhalle, eds.), Reidel, Dordrecht.

Quiney, H. M.; Grant, I. P.; Wilson, S. (1989). J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys., 22(2), L15-L19.

On the accuracy of Dirac-Hartree-Fock calculations using analytic basis sets

Raghavachari, Krishnan; Trucks, Gary W. (1989). J. Chem. Phys., 91(4), 2457-60.

Highly correlated systems. Ionization energies of first row transition metals from scandium to zinc

Bibliografia 1.980 - 1.990

Rashid, K. (1980). Phys. Scr. (Sweden), 22, 114.
Relativistic calculations of energy levels and one electron
transitions for Zn XX

Romanovskaya, T.B.
History of the Quantum Mechanical Interpretation of
Periodicity (in Russian)
Nauka: Moscow, 1986; pp 80-85, 95-107.

Roothaan, C.C.J. (1989)
Relativistic effects in N-electron systems
In Quantum Chemistry : Basic Aspects, Actual Trends,
Proceedings of an International Workshop on Quantum
Chemistry, Girona, Spain, 13-18 June 1988, R. Carbó (Ed.),
Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Volume 62,
291-295. Elsevier, Amsterdam, 1989.

Rose, S.J., Grant, I.P. and Connerade, J.P. (1980). Phil.
Trans. Roy. Soc., 296, 527.
A study of 5p excitation in atomic barium II. A fully
relativistic analysis of 5p excitation in atomic barium

Rose, S.J. (1985). J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.,
33, 603.
The calculation of line coincidences in helium-like ions
using the multiconfiguration Dirac-Fock method

Rosicky, F. (1982a). Chem. Phys. Lett., 85, 195.
On interelectronic magnetic and retardation effects within
relativistic Hartree-Fock theory

Rosicky, F. (1982b). J. Phys. B, Lett., 15, 305.
On relativistic Hartree-Fock theory

Rutkowski, A. (1986a). J. Phys. B, 19, 149-158.
Relativistic perturbation theory I: A new perturbation
approach to the Dirac equation

Rutkowski, A. (1986b). J. Phys. B, 19, 3431-3441.
Relativistic perturbation theory II: One-electron
variational perturbation calculations

Rutkowski, A. (1986c). J. Phys. B, 19, 3443-3455.
Relativistic perturbation theory III: A new perturbation
approach to the two-electron Dirac-Coulomb equation

Safinya, K.A., Chan, K.K., Lundein, S.R. and Pipkin, F.M.
(1984). NBS Spec. Publ. (U.S.), 617, 127.
Measurement of the $2^2P_{3/2} - 2^2P_{1/2}$ fine-structure interval in
atomic hidrogen

Safranova, U.I. (1981). Phys. Scr. (Sweden), 23, 241.
Relativistic and radiative effects in He-like ions

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Safronova, U.I. (1982).

Correlation and Relativistic Effects in Atoms and Ions (in Russian) (Ed.)

Sci. Council on Spectroscopy, USSR Acad.

Sci., Moscow 227 p.

Safronova, U.I. (1983).

Relativistic and Radiative Effects in Atoms and Ions (in Russian) (Ed.)

Sci. Council on Spectroscopy, USSR Acad. Sci., Moscow, 264 p.

Salvat, F.; Martinez, J. D.; Mayol, R.; Parellada, J.

(1987). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 36(2), 467-74.

Analytical Dirac-Hartree-Fock-Slater screening function for atoms ($Z = 1-92$)

Sampson, Douglas H.; Zhang, Hong Lin; Mohanty, Ajaya K.; Clark, Robert E. H. (1989). Phys. Rev. A: Gen. Phys.,

40(2), 604-15.

A Dirac-Fock-Slater approach to atomic structure for highly charged ions

Sasaki, K. (1982).

Multiconfiguration Dirac-Fock method for atomic structure.

A theoretical survey with reference to J.P. Desclaux's (computer) program (in Japanese)

Tokai, Japan, Report JAERI-M-82-006

Savin, A., Schwerdtfeger, P., Preuss, H., Silberbach, H. and Stoll, H. (1983). Chem. Phys. Lett., 98, 226.

Relativistic effects on the contribution of the local-spin-density correlation energy to ionization potentials

Schwarz, W.H.E. and Wallmeier, H. (1982a). Mol. Phys., 46, 1045.

Basis set expansions of relativistic molecular wave equations

Schwarz, W.H.E. and Wechsel-Trakowski, E. (1982b). Chem. Phys. Lett., 85, 94.

The two problems connected with Dirac-Breit-Roothaan calculations

Selvaraj, V. and Gopinathan, M.S. (1984). Phys. Rev. A, 29, 3007.

Relativistic method for atoms

Sen, K. D.; Seminario, Jorge M.; Politzer, Peter (1989). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 40(5), 2260-4.

Electronegativities and isoelectronic energy and electronegativity differences for monatomic systems with nonintegral nuclear charges: local-spin-density-functional calculations

Sepp, W. D.; Fricke, B. (1985). AIP Conf. Proc., 136(At. Theory Workshop Relativ. QED Eff. Heavy At.), 20-7 . Implicit projection operators in basis-set expansions of the molecular Dirac-Fock-Slater problem

Sepp, W. D.; Fricke, B. (1987). Phys. Scr., 36(2), 268-70. Test for basis-set errors in relativistic Dirac-Fock-Slater calculations with a numerical AO-DFS-basis

Shestakov, A.F. (1984). Opt. Spectrosc. (USSR), 56, 981. Relativistic Hartree-Fock energies of atoms to the 3rd order in the electrostatic interaction of electrons

Snijders, J.G. and Pyykkö, P. (1980). Chem. Phys. Lett., 75, 5. Is the relativistic contraction of bond lengths an orbital-contraction effect?

Snijders, J.G. and Baerends, E.J. (1982). The influence of relativity on molecular properties: a review of the relativistic Hartree-Fock-Slater method In "Electron Distrib. Chem. Bond", Ed. P. Coppens and M.B. Hall, Plenum Press, New York, pp. 111-130.

Snyder, R. (1980). Phys. Lett. A, 75, 340. Fine structure splittings in some highly ionized n=3 doublets

Solliec, F., Mijoule, C. and Leclercq, J.M. (1982). Chem. Phys. Lett., 85, 190. On the use of contracted basis functions in relativistic Hartree-Fock calculations

Spitsyn, V.I., Vokhmin, V.G. and Ionova, G.V. (1984). Effect of relativistic corrections on intra-row periodicity effects (in Russian) Zh. Neorg. Khim., Vol. 29, 2179-2183.

Stamp, M.F. (1985). Relativistic energy contributions to the N=2 triplet levels in helium-like ions Nucl. Instr. Meth., Vol. B 9, 513

Stanton, R.E. and Havriliak, S. (1984). J. Chem. Phys., 81, 1910. Kinetic balance: A partial solution to the problem of variational safety in Dirac calculations

Strömberg, D., Gropen, O., Wahlgren, U. (1989). Chem. Phys., 133, 207.

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Styszynski, J., Karwowski, J. (1988). J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 21, 2389-2397.

Multiconfiguration Dirac-Fock study on the ground state energies of two-electron atoms

Sucher, J. (1980). Phys. Rev. A, 22, 348.

Foundations of the relativistic theory of many-electron atoms

Sucher, J. (1983).

Foundations of the relativistic theory of many-electron systems

In "Relativistic Effects in Atoms, Molecules, and Solids", Ed. G. L. Malli, Plenum Press, New York, pp. 1-53.

Sucher, J. (1984). Int. J. Quantum Chem., 25, 3.

Foundations of the relativistic theory of many-electron bound states

Sucher, J. (1985a). Phys. Rev. Lett., 55, 1033.

Continuum dissolution and the relativistic many-body problem: a solvable model

Sucher, J. (1985b).

Healthy Hamiltonians for relativistic atomic physics
In "Atomic Theory Workshop on Relativistic and QED Effects in Heavy Atoms", Ed. H.P. Kelly and Y.-K. Kim, AIP Conf.

Proc. No. 136, New York

Sukumar, C.V. (1985). J. Phys. A, Lett., 18, 697.

Supersymmetry and the Dirac equation for a central Coulomb field

Szulkin, M. and Karwowski, J. (1981). J. Phys. B, 14, 4729.
Core polarisation and relativistic effects in the alkali atoms

Talman, J.D. (1986). Phys. Rev. Lett., 9, 1091.

Minimax Principle for the Dirac Equation

Tisenko, Yu. A. (1989a).

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz., 32(10), 45

Dulyan-Faustov's quasipotential equation and the fine structure of the helium atom. I

Tisenko, Yu. A. (1989b).

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz., 32(11), 110

Dulyan-Faustov's quasipotential equation and the fine structure of the helium atom. II

Trusov, V.F., Eglais, M.O. and Anderson, E.M. (1984). Izv. Akad. Nauk (USSR), Ser. Fiz., 48, 109.

Application of a multiconfiguration method to calculation of KLL Auger transitions in the krypton atom

Tupitsyn, I. I. (1987). Radiokhimiya, 29(4), 478-81.
Calculations of ionization potentials of halogens by relativistic Hartree-Fock-Dirac method taking into account configuration overlap

Vajed-Samii, M., Ton-That, D. and Armstrong Jr., L. (1981). Phys. Rev. A, 23, 3034.
Relativistic study of E1 and M1 transitions in the boron isoelectronic sequence

Vanquickenborne, L. G.; Verhulst, J.; Coussens, B.; Hendrickx, M.; Pierloot, K. (1987). THEOCHEM, 38(3-4), 227-39.
On balanced basis sets in ab initio calculations of transition metal complexes

Varade, A., Delgado-Barrio, G. and Villarreal, P. (1985). Approximate relativistic study of bonding levels in atoms. Application to alkali metal atoms
An. Fis. (Spain), Ser. A, Vol. 81, 50-56

Verhey, T. R.; Das, B. P.; Perger, W. F. (1987). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20(15), 3639-44.
Multiconfiguration Dirac-Fock calculation of the forbidden 2P_{1/2} .fwdarw. 2P_{3/2} ground-state M1 transition in the boron isoelectronic sequence

Veseth, L. (1981). J. Phys. B, 14, 795.
Spin-extended Hartree-Fock calculation of atomic fine structure

Veseth, L. (1985). Phys. Rev. A, 32, 1328.
Isotopic shift in atomic fine structure

Veseth, L. (1988). J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys., 21(10), 1719.
Refined many-body calculations of atomic fine structure

Wallmeier, H. and Kutzelnigg, W. (1981). Chem. Phys. Lett., 78, 341.
Use of the squared Dirac operator in variational relativistic calculations

Wallmeier, H. and Kutzelnigg, W. (1983). Phys. Rev. A, 28, 3092.
Basis-set expansion of the Dirac equation without variational collapse: numerical test of the forth-back free-particle Foldy-Wouthuysen transformation

Wallmeier, H. (1984). Phys. Rev. A, 29, 2993.
Relativistic self-consistent-field calculations with the squared Dirac operator

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Weiss, A.W. (1982). J. Phys. B, 15, 4331.

Correlation corrections to energy levels of Fe XXI

Wilson, S. (1987). Adv. Chem. Phys., 67, 439.

Basis sets

Wood, J., Grant, I.P. and Wilson, S. (1985). J. Phys. B, 18, 3027.

The Dirac equation in the algebraic approximation: IV.
Application of the partitioning technique

Yamada, O. (1983).

The non-relativistic limit of modified wave-operators for
Dirac operators

Proc. Japan Acad., Ser. A, Vol. 59, pp. 71-74

Yan, C. (1983).

Relativistic effects and chemical properties of elements (in
Chinese)

Huaxue Tongbao, Vol. 1, pp. 42-47.

Yang, K.-H. (1982). J. Phys. A, 15, 437.

Gauge transformations, Foldy-Wouthuysen transformations and
conservation of energy

Zapryagaev, S.A. and Lavrinenko, S.I. (1980).

Two-quantum transitions between the fine-structure levels of
a hydrogen-like atom

IZV. VUZ, Fizika (USSR), Vol. 23, pp. 20-24; transl. in Sov.
Phys. J., Vol. 23, pp. 562-566

Zhao, Yongfang; Pan, Shoufu (1988). Guangxue Xuebao, 8(4),
319-23.

Relativistic multiconfiguration Dirac-Fock calculation of
energy levels and oscillator strengths in the iron (Fe XVII)
ion

Zhao, Zhongxin; Li, Jiaming (1985). Wuli Xuebao, 34(11),
1469-78.

Nonrelativistic and relativistic atomic configuration
interaction theory. Excitation energy and radiative
transition probability

Ziegler, T., Snijders, J.G. and Baerends, E.J. (1981). J.
Chem. Phys., 74, 1271.

Relativistic effects on bonding

Zilitis, V.A. (1985). Opt. Spectrosc. (USSR), 59, 7.

Determination of oscillator strengths for fundamental series
of sodiumlike ions based on the Dirac-Fock method

Bibliografía 1.980 - 1.990

Zschornack, Guenter; Musiol, Gerhard; Wagner, Wolfgang
(1986). Zentralinst. Kernforsch., Rossendorf Dresden, [Ber.]
ZfK, ZfK-574, 257 pp.
Dirac-Fock-Slater x-ray energy shifts and electron binding
energy changes for all ion ground states in elements up to
uranium

B I B L I O G R A F í A G E N E R A L :
R E F E R E N C I A S D E L T E X T O

Bibliografía General : Referencias del Texto

Aerts, P.J.C., Nieuwpoort, W.C. (1985). Chem. Phys. Lett., 113(2), 165-172.

On the use of gaussian basis sets to solve the Hartree - Fock - Dirac equation. I. Application to one-electron atomic systems

Aspromallis, G., Komninos, Y. and Nicolaides, C.A. (1984). J. Phys. B, 17, L151.

Electron correlation and relativistic effects on the energies and widths of doubly excited states of He

Bagus, P.S. (1965). Phys. Rev., 139, A619.

Bagus, P.S., Lee, Y.S. and Pitzer, K.S. (1975). Chem. Phys. Lett., 33, 408.

Effects of Relativity and of the Lanthanide Contraction on the Atoms from Hafnium to Bismuth

Barthelat, J.C., Péliissier, M. and Durand, Ph. (1980). Phys. Rev. A, 21, 1773.

Analytical relativistic self-consistent-field calculations for atoms

Berestetskii, V.B., Lifshitz, E.M., Pitaevskii, L.P. (1971). Teoría Cuántica Relativista / .
Curso de Física Teórica, Vol 4, Partes I y II.
Reverté, Barcelona.

Bethe, H.A. and Salpeter, E.E. (1957).

Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms
Julius Springer-Verlag, Berlin

Bogdanovich, P.O. (1982).

Program for Numerical Solution of the Dirac-Hartree-Fock Equations (in Russian)

Inst. Phys., Acad. Sci. Lith. SSR, Vilnius

Bjorken, J.D., Drell, S.D. (1964).

Relativistic Quantum Mechanics.

McGraw-Hill Book Company

Brack, M. (1983). Phys. Rev. D, 27, 1950.

Virial theorems for relativistic spin-1/2 and spin-0 particles

Breit, G. (1929). Phys. Rev., 34, 553.

The effect of retardation on the interaction of two electrons

Breit, G. (1930). Phys. Rev., 36, 383.

The fine structure of He as a test of the spin interactions of two electrons

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Breit, G. (1932). Phys. Rev., 39, 616.
Dirac's equation and the spin-spin interactions of two electrons

Brown, G.E. and Ravenhall, D.G. (1951). Proc. Roy. Soc. (London) A, 208, 552.
On the interaction of two electrons

Carbó, R., Hernández, J.A. (1976)
Introducción a la Teoría de Matrices
Ed. Alhambra, S.A., Barcelona

Carbó, R. and Riera, J.M. (1978).
Lecture Notes in Chemistry. Springer-Verlag.
Vol. 5, A General SCF Theory

Carbó, R., Domingo, Ll., and Peris, J. J., (1982). Adv. Quantum Chem. 15, 215.
Elementary Unitary MO Transformations ans SCF Theory

Carbó, R. Domingo, Ll., Peris J. J., and Novoa J. J., (1983). J. Mol. Struct., 93, 15.
Energy Variation and Elementary Jacobi Rotations

Carbó, R. Domingo, Ll., and Novoa J. J., (1985). J. Mol. Struct., 120, 357.
Multiconfigurational Calculations using elementary Jacobi Rotations

Carbó, R., Miró, J., Domingo, Ll., and Novoa, J. J., (1989).
Adv. Quantum Chem. 20, 375.
Jacobi Rotations:A general Procedure for electronic energy Optimization

Clementi, E. and Roetti, C. (1974).
Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14.

Cohen, E.R., Taylor, B.N. (1987). Europhys. News, 18, 65.

Cowan, R.D., Grant, I.P., Fawcett, B.C. and Rose, S.J. (1985).
Classic multiconfiguration-Dirac-Fock and Hartree-Fock-Relativistic methods integrated into a program package for the RAL-IBM mainframe with comparative output Rutherford Appleton Lab. Report RAL-85-098, 61 p.

de Groot, E.H. (1982). Am. J. Phys., 50, 1141.
The virial theorem and the Dirac H atom

Desclaux, J.P. (1973)
Atomic Data and Nuclear Data Tables, 2.

Desclaux, J.P. (1975). Computer Phys. Comm., 9, 31.
A multiconfiguration relativistic Dirac-Fock program

Bibliografía General : Referencias del Texto

Desclaux, J.P. (1977). Computer Phys. Comm., 13, 71.
Erratum notice

Dirac, P.A.M. (1930). Proc. Roy. Soc. (London) A, 126, 360.
A theory of electrons and protons

Dyall, K.G., Grant, I.P., Wilson, S. (1984a). J. Phys. B:
At. Mol. Phys., 17, L45-L50.

The Dirac equation in the algebraic approximation : I.
Criteria for the choice of basis functions and minimum basis
set calculations for hydrogenic atoms

Dyall, K.G., Grant, I.P., Wilson, S. (1984b). J. Phys. B:
At. Mol. Phys., 17, 1201-1209.

The Dirac equation in the algebraic approximation : II.
Extended basis set calculations for hydrogenic atoms

Esser, M. (1984). Int. J. Quantum Chem., 26, 313.
Direct MRCl Method for the calculation of relativistic many-
electron wavefunctions. I. General formalism

Feynman, R.P., (1949a). Phys. Rev., 76(6), 749.
The Theory of Positrons

Feynman, R.P., (1949b). Phys. Rev., 76(6), 769.
Space-Time Approach to Quantum Electrodynamics

Foldy, L.L., Wouthuysen, S.A. (1950). Phys. Rev., 78(1), 29.
On the Dirac Theory of Spin 1/2 Particles and Its Non -
Relativistic Limit

Goldman, S. P. , Dalgarno, A. (1986). Phys. Rev. Lett.,
57(4), 408-411.
Finite-Basis-Set Approach to the Dirac Hartree-Fock
Equations

Goldman, S. P. (1987). Phys. Rev. A: Gen. Phys., 36(7),
3054-8.
Variational Dirac-Hartree-Fock energy optimization by the
virial-theorem method

Grant, I.P. (1961). Proc. Roy. Soc. (London) A, 262, 555.
Relativistic self-consistent fields

Grant, I.P. (1965). Proc. Phys. Soc. (London), 86, 523.
Relativistic self-consistent fields

Grant, I.P. (1970). Adv. Phys., 19, 747.
Relativistic calculation of atomic structures

Grant, I.P., Mayers, D.F., Pyper, N.C. (1976a). J. Phys. B:
At. Mol. Phys., 9, 2777.
Studies in multiconfiguration Dirac-Fock theory. I. The
low-lying spectrum of Hf III

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

- Grant, I.P., Pyper, N.C. (1976b). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 9, 761.
Breit interaction in multi-configuration relativistic atomic calculations
- Grant, I.P. (1979). Computer Phys. Comm., 17, 149.
Relativistic atomic structure calculations
- Grant, I.P., McKenzie, B.J., Norrington, P.H., Mayers, D.F. and Pyper, N.C. (1980). Computer Phys. Comm., 21, 207.
An atomic multiconfigurational Dirac-Fock package
- Grant, I.P. (1984a). Int. J. Quantum Chem., 25, 23.
Relativistic atomic structure theory: some recent work
- Grant, I.P. (1984b). Ann. Isr. Phys. Soc., 6, 83.
Calculation of wavelengths and transition rates in atoms and ions with a general purpose relativistic atomic structure program
- Hartree, D.R. (1928). Proc. Camb. Philos. Soc., 24, 89.
- Herzberg, G. (1950).
Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules
Van Nostrand Reinhold Company, New York
- Huang, K.N., Kim, Y.K., Cheng, K.T., Desclaux, J.P. (1982).
Phys. Rev. Lett., 48, 1245.
Correlation and relativistic effects in spin-orbit splitting
- Itzykson, C. and Zuber, J.-B. (1980).
"Quantum Field Theory"
McGraw-Hill, New York
- Kagawa, T. (1975). Phys. Rev. A, 12, 2245.
Relativistic Hartree-Fock-Roothaan theory for open-shell atoms
- Kagawa, T. (1980). Phys. Rev. A, 22, 2340.
Multiconfiguration relativistic Hartree-Fock-Roothaan theory for atomic systems
- Kim, Y.-K. (1967). Phys. Rev., 154, 17.
Relativistic self-consistent-field theory for closed-shell atoms
Errata: Phys. Rev., Vol. 159, 190.
- Kim, Y.K., Huang, K.N. (1982). Phys. Rev. A, 26, 1984.
Spin-orbit interval in the ground state of F-like ions
- Kutzelnigg, W. (1984). Int. J. Quantum Chem., 25, 107.
Basis set expansion of the Dirac operator without variational collapse

Bibliografía General : Referencias del Texto

- Kutzelnigg, W. (1989).
Perturbation theory of relativistic effects
In Quantum Chemistry : Basic Aspects, Actual Trends,
Proceedings of an International Workshop on Quantum
Chemistry, Girona, Spain, 13-18 June 1988, R. Carbó (Ed.),
Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Volume 62,
275- 289. Elsevier, Amsterdam, 1989
- Landau, L.D., Lifshitz, E.M. (1967).
Mecánica Cuántica No-Relativista
Curso de Física Teórica, Vol 3.
Reverté, Barcelona.
- Lévy-Leblond, J.-M. (1967). Commun. Math. Phys., 6, 286.
Nonrelativistic particles and wave equations
- Malli, G.L., Olive, J.P.
Vector Coupling Coefficients for Atomic Self-Consistent
Field Calculations
Laboratory of Molecular Structure and Spectra. Department of
Physics, University of Chicago.
- Mark, F., Schwarz, W.H.E. (1981). Phys. Rev. Lett., 48(10),
673-676.
New Representation of the $\sigma.p$ Operator in the Solution of
Dirac-Type Equations by the Linear-Expansion Methods
- McLean, A.D., Lee, Y.S. (1982).
In "Current Aspects of Quantum Chemistry 1981", Ed. R.
Carbó, Elsevier, Amsterdam, pp. 219-238
Dirac-Hartree-Fock molecular calculations. Relativistic
effects on R_e and D_e in AgH and AuH
- Messiah, A. (1973).
Mécanique Quantique
Dunod, Paris
- Mittleman, M.H. (1972). Phys. Rev. A, 5, 2395.
Configuration-space Hamiltonian for heavy atoms and
correction to the Breit interaction
- Mittleman, M.H. (1981). Phys. Rev. A, 24, 1167.
Theory of relativistic effects on atoms: Configuration-space
Hamiltonian
- Nesbet, R.K. (1963). Rev. Mod. Phys., 35, 552.
Computer Programs for Electronic Wave-Function Calculations
- Nesbet, R.K. (1965). J. Chem. Phys. Lett., 43, 311.
Algorithm for Diagonalization of Large Matrices
- Okada, S. and Matsuoka, O. (1989). J. Chem. Phys., 91, 4193.
Relativistic well-tempered Gaussian basis sets for helium
through mercury

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

- Onodera, Y. and Okazaki, M. (1966). J. Phys. Soc. Japan, 21, 2400.
Tables of basis functions for double point groups
- Pitzer, R.M. (1982) Proceedings of the First International Conference on ETO Multicenter Molecular Integrals, page 123. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.
One-Center Electron Repulsion Integrals for Slater and Gaussian Orbitals
- Pyykkö, P., Toivonen, H. (1983).
Tables of representation and rotation matrices for the relativistic irreducible representations of 38 point groups
Acta Acad. Aboensis, Ser. B, Vol. 43, pp. 1-50.
- Pyper, N.C. (1983). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 16, L211-1215.
A comparison of different variants of the multi-configuration Dirac-Fock description of fine structure in light atoms
- Quiney, H.M., Grant, I.P. and Wilson, S. (1987). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20 (7), 1413-22.
The Dirac equation in the algebraic approximation : V. Self-consistent field studies/including the Breit interaction
- Roothaan, C.C.J. (1951). Rev. Mod. Phys., 23, 69.
- Roothaan, C.C.J. (1960). Rev. Mod. Phys., 32, 179.
- Roothaan, C.C.J., Bagus, P.S. (1963). Methods Comput. Phys., 2, 47.
Atomic Self-Consistent Field Calculations by the Expansion Method
- Rose, M.E. (1957).
Elementary Theory of Angular Momentum
Wiley, New-York
- Rose, S.J., Pyper, N.C., Grant, I.P. (1978). J. Phys. B: At. Mol. Phys., 11, 755.
Studies in multiconfiguration Dirac-Fock theory II. The even parity low-lying spectrum of Ba I
- Rosén, A. (1978). Int. J. Quantum Chem., 13, 509.
Relativistic symmetry orbitals for the double groups C_{2v} , $C_{\infty h}$, and O_h
- Ruedenberg, K and O-Ohata, K. (1966). J. Math. Phys., 7, 539.
Overlap Integrals between Atomic Orbitals

Bibliografía General : Referencias del Texto

- Schiff, B., Pekeris, C.L. and Lifson, H. (1965). Phys. Rev. A, 137, 1672.
Fine structure of the 2 3P and 3 3P states of helium
- Schiff, B., Accad, Y. and Pekeris, C.L. (1970). Phys. Rev. A, 1, 1837.
Fine structure of the 2 3P, 3 3P and 4 3P states of Li+
- Schwarz, W.H.E., Wallmeier, H. (1982a). Mol. Phys., 46, 1045.
Basis set expansions of relativistic molecular wave equations
- Schwarz, W.H.E., Wechsel-Trakowski, E. (1982b). Chem. Phys. Lett., 85, 94.
The two problems connected with Dirac-Breit-Roothaan calculations
- Silver, D.M. and Ruedenberg, K. (1968a). J. Chem. Phys., 49, 4301.
Overlap Integrals over Slater-Type Atomic Orbitals
- Silver, D.M. and Ruedenberg, K. (1968b). J. Chem. Phys., 49, 4306.
Coulomb Integrals over Slater-Type Atomic Orbitals
- Silver, D.M. (1971). Journal de Physique, 32, 129.
Energy Integrals involving both Slater-Type and Gaussian Atomic Orbitals
- Slater, J.C., (1960).
Quantum Theory of Atomic Structure, Vols. 1 and 2.
McGraw-Hill Book Company Inc.
- Stückelberg, E.C.G. (1941). Helv. Phys. Acta, 14, 32L, 588
- Sucher, J. (1980). Phys. Rev. A, 22, 348.
Foundations of the relativistic theory of many-electron atoms
- Sucher, J. (1984). Int. J. Quantum Chem., 25, 3.
Foundations of the relativistic theory of many-electron bound states
- Sucher, J. (1985a). Phys. Rev. Lett., 55, 1033.
Continuum dissolution and the relativistic many-body problem: a solvable model
- Sucher, J. (1985b).
Healthy Hamiltonians for relativistic atomic physics
In "Atomic Theory Workshop on Relativistic and QED Effects in Heavy Atoms", Ed. H.P. Kelly and Y.-K. Kim, AIP Conf. Proc. No. 136, New York

Cálculos Relativistas sobre Estructuras Electrónicas

Swirles, B. (1935). Proc. Roy. Soc. (London) A, 152, 625.
The relativistic self-consistent field

Synek, M. (1964). Phys. Rev. A, 136, 1552.
Analytical relativistic self-consistent field theory

Toivonen, H.T. and Pyykkö, P. (1977). Int. J. Quantum Chem.,
11, 695.
Relativistic molecular orbitals for the double group D_{3h}

Wallmeier, H., Kutzelnigg, W. (1981). Chem. Phys. Lett., 78,
341.

Use of the squared Dirac operator in variational
relativistic calculations

Wallmeier, H. (1984). Phys. Rev. A, 29(6), 2993.
Relativistic self-consistent-field calculations with the
squared Dirac operator

Wilkinson, J.H., Reinsch, C. (1971)
Linear Algebra
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg

Wilson, S. (1987).
Four Index Transformations
In Methods in Computational Chemistry,
Vol. 1, Electron Correlation in Atoms and Molecules, Chapter
3, page 251. Edited by Stephen Wilson. Plenum Press, New
York and London

Wolfe, M.A. (1978).
Numerical Methods for Unconstrained Optimization. An
Introduction
Van Nostrand Reinhold Company